



K A U N O
T E C H N O L O G I J O S
U N I V E R S I T E T A S



90 metų KTU

CHEMIJA. TEORIJA IR UŽDAVINIŲ SPRENDIMAI



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

BENDROSIOS CHEMIJOS KATEDRA

CHEMIJA. TEORIJA IR UŽDAVINIŲ SPRENDIMAI

Mokomoji knyga

**Scanned by
Cloud Dancing**

Rasa Alaburdaitė, Virgilijus Valeika, Kristina Kantminienė, Egidijus Griškonis,
Edita Paluckienė, Angelė Jezerskaitė, Stanislovas Grevys, Algirdas Šulčius

Redagavo prof. A. Šulčius

Recenzavo: doc. dr. Nijolė Dūkštienė
doc. dr. Ingrida Ancutienė

Mokomoji knyga skiriama necheminių specialybių bakalauro studijų programos studentams, studijuojantiems technologinius mokslus. Ji pritaikyta moduliui „Chemija“, tačiau ją gali naudoti ir kitus chemijos dalyko modulius studijuojantys pirmojo ir aukštesnių kursų studentai.

Šiame leidinyje pateiktas trumpas dešimties temų teorijos kursas ir užduotys su sprendimo pavyzdžiais, reikalingais sėkmingam laboratorinių darbų gynimui ir kontrolinių darbų rašymui. Siekiant pagerinti žinių įsisavinimą bei supratimą, bendrosios chemijos katedros dėstytojai kai kurioms temoms („Metalų tirpumas ir aktyvumas“; „Galvaniniai elementai“ ir „Metalų korozija“) studentams siūlo naudoti katedros dėstytojų sukurtais uždavinių sprendimo algoritmais. Studentams, norintiems patikrinti savo žinias, kiekvienoje temoje pateikiami savikontrolės klausimai su atsakymais.

Pagrindinės chemijos sąvokos suderintos su „Chemijos terminų aiškinamuoju žodynu“, o junginių pavadinimai pateikiami vadovaujantis IUPAC nomenklatūra. Tačiau kartu su tarptautine nomenklatūra dažnai pateikiami kasdieninėje praktikoje paplitę tradiciniai junginių pavadinimai. Pavyzdžiui, vietoje pavadinimo „divandenilio tetraoksosulfatas“ dažnai rašomas pavadinimas „sieros rūgštis“, o vietoje „divandenilio oksidas“ – „vanduo“ ir t.t.

© R. Alaburdaitė, V. Valeika,
K. Kantminienė, E. Griškonis,
E. Paluckienė, A. Jezerskaitė,
S. Grevys, A. Šulčius, 2012
© Leidykla „Technologija“, 2012

Turinys

SANTRUMPOS.....	5
1. NEORGANINIAI JUNGINIAI (R. ALABURDAITĖ)	6
1.1. Oksidai.....	10
1.2. Rūgštys.....	13
1.3. Hidroksidai (bazės)	14
1.4. Druskos.....	16
2. CHEMINĖ KINETIKA IR PUSIAUSVYRA (V. VALEIKA).....	20
2.1. Cheminė kinetika	20
2.2. Cheminė pusiausvyra	24
3. TIRPALŲ PROCENTINĖ IR MOLINĖ KONCENTRACIJOS (K. KANTMINIENĖ) ..	28
4. TIRPALAI (E. GRIŠKONIS).....	35
4.1. Neelektrolitų tirpalų savybės.....	35
4.2. Elektrolitų disociacija/ionizacija	39
4.3. Elektrolitų tirpalų savybės	42
4.4. Jonų mainų reakcijos elektrolitų tirpaluose.....	46
4.5. Vandens elektrolitinė disociacija. Vandens jonų koncentracijų sandauga	48
4.6. Vandenilio jonų rodiklis pH	50
5. VANDENS KIETUMAS IR MINKŠTINIMAS (E. PALUCKIENĖ)	53
6. METALŲ CHEMINĖS SAVYBĖS (A. JEZERSKAITĖ)	60
6.1. Oksidacijos–redukcijos reakcijos.....	60
6.2. Cheminės metalų savybės.....	64
6.3. Oksidacijos–redukcijos reakcijos vyksmo galimybės nustatymas	68
7. ELEKTROCHEMIJA (S. GREVYS)	71
7.1. Elektrodiniai potencialai ir elektrovara.....	71
7.2. Danielio–Jakobio tipo galvaniniai elementai	73
7.3. Voltos tipo galvaniniai elementai.....	77
8. METALŲ KOROZIJA (A. ŠULČIUS).....	82
9. ELEKTROLIZĖ (A. ŠULČIUS).....	90
9.1. Elektrocheminiai procesai prie anodo.....	90
9.2. Elektrocheminiai procesai prie katodo	92
9.3. Elektrolizės dėsniai	97
10. ALIUMINIO PAVIRŠIAUS ELEKTROCHEMINIS OKSIDAVIMAS (A. ŠULČIUS).....	102
PRIEDAI	107
1 lentelė. 0,1 mol/l koncentracijos rūgščių, hidroksidų ir druskų disociacijos/ionizacijos laipsniai	107
2 lentelė. Rūgštys, hidroksidai, druskos	108

3 lentelė. Rūgščių, hidroksidų ir druskų tirpumas vandenyje	111
4 lentelė. Svarbiausi oksidatoriai ir reduktoriai	112
5 lentelė. Įvairiuose tirpaluose esančių metalų potencialai	112
6 lentelė. Standartiniai oksidacijos ir redukcijos potencialai	113
1 priedas. Metalų cheminės savybės	114
2 priedas. Galvaninių elementų algoritmas	116
3 priedas. Periodinė elementų lentelė	118
Literatūra	119

Santrumpos

OL – oksidacijos laipsnis

$\xrightarrow{\Delta}$ – reakcija, vykstanti didinant temperatūrą

ΔH_r^0 – reakcijos entalpijos pokytis standartinėmis sąlygomis, kJ

K_{eb} – ebulioskopinė konstanta, vandens $K_{eb} = 0,52 \frac{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{mol}}$

K_{kr} – krioskopinė konstanta, vandens $K_{kr} = 1,86 \frac{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{mol}}$.

a – efektyvioji koncentracija (aktyvumas), mol/l, $a = f \cdot C_M$

f – aktyvumo koeficientas

C_M – molinė koncentracija, mol/l

GE – galvaninis elementas

φ – potencialas, V

E – elektrovara, V

nm – nanometras

δ – dangos storis, μm

STP (*angl.* standart temperature and preasure) – standartinės sąlygos
($T = 273 \text{ K}$ arba $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 101,3 \text{ kPa}$)

1. Neorganiniai junginiai

Neorganiniai junginiai skirstomi į keturias pagrindines klases: oksidus, rūgštis, hidroksidus (bazes) ir druskas. Jų sudėtis reiškia cheminėmis formulėmis.

Cheminė formulė – vieninių ar sudėtinių medžiagų sandaros išraiška simboliais ir indeksais.

Pavyzdžiui, vieninės medžiagos – helio – cheminė formulė He, chloro – Cl_2 . Dešinėje apačioje indeksas 2 rodo, kad chloro molekulę sudaro du chloro atomai.

Sudėtinės medžiagos vandens cheminė formulė – H_2O . Ji rodo, kad vandens molekulę sudaro du vandenilio atomai ir vienas deguonies atomas.

Sudėtinės medžiagos – azoto(V) oksido – cheminė formulė N_2O_5 . Vadinasi, azoto(V) oksido molekulę sudaro du azoto atomai ir penki deguonies atomai.

Tirpinami arba lydomi neorganiniai junginiai disocijuoja/ionizuojasi sudarydami jonus – daleles, turinčias krūvį. **Katijonas** – atomas arba atomų grupė, turinti teigiamąjį krūvį (Na^+ , NH_4^+), **anijonas** – atomas arba atomų grupė, turinti neigiamąjį krūvį (Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^-). **Disociacija** – molekulės, radikalo ar jono skilimas į kelias mažesnės molekulinės masės daleles. **Jonizacija** – atomų ar molekulių virtimas jonais.

Sudėtinius jonus turinčiuose joniniuose junginiuose cheminio elemento simbolio dešinėje apačioje esantis indeksas rodo nesudėtinių jonų skaičių, taip pat ir elemento atomų skaičių sudėtiniame jone. Pavyzdžiui, joninio junginio K_2SO_4 formulė rodo, kad šiame junginyje du kalio katijonai yra susijungę su vienu sudėtiniu sulfato anijonu (SO_4^{2-}), kurį sudaro vienas sieros atomas ir keturi deguonies atomai.

Kai joniniame junginyje yra daugiau nei vienas sudėtinis jonas, jis rašomas skliaustuose, kurių dešinėje apačioje rašomas indeksas, rodantis sudėtinių jonų skaičių. Pavyzdžiui, formulė $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ rodo, kad joninis junginys yra sudarytas iš dviejų geležies katijonų ir trijų sudėtinių sulfato anijonų.

Valentingumas – cheminio elemento atomo ryšių, sudaromų su kitais atomais, skaičius. Pavyzdžiui, junginyje HCl chloro atomas yra vienvaleintis, kadangi jis yra sudaręs vieną ryšį su H atomu; junginyje H_2O deguonies atomas yra dvivaleintis, kadangi jis yra sudaręs du ryšius su vandenilio atomais (po vieną ryšį su kiekvienu H atomu); junginyje NH_3 azoto atomas yra trivaleintis, kadangi jis yra sudaręs tris ryšius su vandenilio atomais. Vienų elementų valentingumas yra pastovus (pvz., Na, K, Al, Zn, Cd), kitų –

kintamas (pvz., junginyje NH_3 azotas yra trivalentis, junginyje N_2O – vienvaleintis, junginyje N_2O_5 – penkiavaleintis).

Oksidacijos laipsnis (OL) yra sąlyginis atomo krūvis junginyje, kurį jis turėtų, jei prijungtų ar atiduotų valentinius elektronus. OL vertės gali būti teigiamos, neigiamos arba lygios nuliui.

Elementų OL rašomas virš cheminio elemento simbolio, nurodant krūvio ženklą ir vertę, pavyzdžiui, $\overset{+1}{\text{H}}$, $\overset{+2}{\text{Mg}}$, $\overset{-2}{\text{S}}$, $\overset{-2}{\text{O}}$. Nesupainiokite OL su jono krūviu, kuris nurodomas cheminio simbolio dešinėje, užrašant vertę ir ženklą. Pvz., H^+ , Mg^{2+} , S^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} .

Skaičiuojant cheminio elemento OL junginiuose, reikia vadovautis šiomis taisyklėmis:

- vieninių medžiagų (Fe, Cu, Ar, He, Cl_2 , N_2 , O_2 ir kt.) OL vertės yra lygios nuliui;
- vandenilio OL vertė junginiuose yra +1. Išimtį sudaro metalų hidridai (pvz., NaH, KH, CaH_2), kuriuose vandenilio OL vertė yra -1;
- deguonies OL vertė junginiuose yra -2. Išimtį sudaro peroksidadai (pvz., H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2), kuriuose deguonies OL vertė yra -1, ir fluoro oksidas OF_2 , kuriame deguonies OL vertė yra +2;
- junginiuose pastovią OL vertę turi IA grupės metalai Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (jų OL vertė yra +1), IIA grupės metalai (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), jų OL vertė yra +2, taip pat ir Zn bei Cd iš IIB grupės, kurių OL vertės taip pat +2, aluminis iš IIIA grupės (jo OL vertė yra +3).

Kitų elementų OL vertės yra kintamos; halogeniduose halogenų (VIIA grupė) OL vertės lygios -1. Pvz., junginyje CaCl_2 chloro OL vertė yra -1.

Elementų OL verčių suma molekulėje ar joniniame junginyje yra lygi nuliui, o sudėtiniam jone – jono krūviui.

1 pvz. Kalio permanganate KMnO_4 kalio OL vertė +1, deguonies OL vertė -2. Nežinoma mangano OL vertė pažymima x. Sudaroma lygtis su vienu nežinomuju ir apskaičiuojama x vertė:

$$\begin{aligned} (+1) + x + (-2) \cdot 4 &= 0, \\ x + 8 - 8 &= 0. \end{aligned}$$

Skaičiavimai parodė, kad junginyje KMnO_4 mangano OL vertė yra +7. Šio junginio cheminė formulė, kurioje nurodytos elementų OL vertės, rašoma taip:

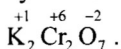


2 pvz. Kalio dichromate $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ žinoma kalio OL vertė +1 ir deguonies OL vertė -2. Chromo OL vertė pažymima x, sudaroma lygtis su vienu nežinomuju ir apskaičiuojama x vertė:

$$(+1) \cdot 2 + x \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = 0,$$

$$x = (+14 - 2) : 2 = +6.$$

Skaičiavimai parodė, kad chromo OL vertė junginyje $K_2Cr_2O_7$ yra +6. Šio junginio formulė, kurioje nurodytos elementų OL vertės, rašoma taip:



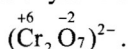
3 pvz. Elementų OL verčių suma sudėtiniame jone $Cr_2O_7^{2-}$ lygi jono krūviui -2:

$$x \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = -2,$$

$$2x = -2 + 14 = +12.$$

$$x = +6.$$

Sudėtinio jono formulė, kurioje nurodytos elementų OL vertės, rašoma taip:

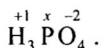


Grafinės formulės atspindi atomų sujungimo tvarką ir, iš dalies, erdvinį išsidėstymą.

Sudarant grafines formules, pirmiausia nustatomos visų junginio elementų OL vertės.

Grafinę formulę pradedame rašyti nuo to elemento atomo, kurio OL vertė didžiausia. Brūkšneliais pažymime jo ryšius su kitais atomais. Toliau grafinėse formulėse *jungiamo priešingą OL ženklą turinčius atomus*.

4 pvz. Ortofosfato rūgšties cheminė formulė yra H_3PO_4 . Surašome žinomas elementų OL vertes:

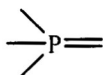


Kadangi teigiamų ir neigiamų krūvių suma molekulėje lygi 0, nežinoma fosforo atomo OL vertė skaičiuojama taip:

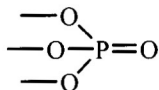
$$+3 + x - 8 = 0;$$

$$x = +5.$$

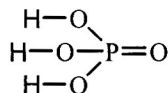
Pirmiausiai rašomas didžiausią OL vertę turinčio elemento (fosforo) simbolis ir brūkšneliais pavaizduojami šio elemento sudaromi ryšiai:



- Aplink fosforo atomą išdėstomi elemento su priešingo OL ženklo atomų simboliai (deguonies atomai):

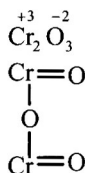


Prie laisvų (deguonies) ryšių prijungiami kitų elementų (vandenilio) atomai:

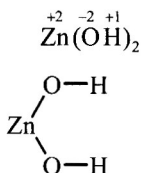


Grafinių formulių pavyzdžiai:

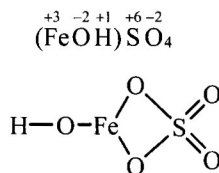
Chromo(III) oksidas



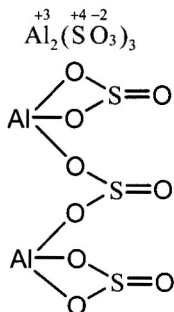
Cinko hidroksidas



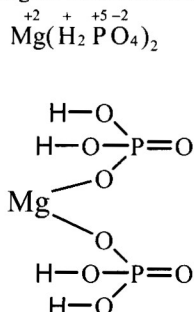
Geležies(III) monohidroksosulfatas



Aluminio sulfatas



Magnio dihidrofosfatas



Vienų medžiagų virtimas kitomis vadinamas **cheminėmis reakcijomis**.

Vykstant cheminėms reakcijoms susidaro naujos medžiagos su kitomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis. Cheminės reakcijos yra užrašomos cheminėmis lygtimis. Lygtį sudaro dvi pusės: kairioji ir dešinioji. Kairiojoje pusėje rašomos reaguojančiųjų medžiagų cheminės formulės, dešiniojoje – reakcijos produktų cheminės formulės. Negrįžtamųjų reakcijų lygtyse tarp abiejų lygties pusių rašomas „→“ ženklas, o grįžtamųjų (žr. 2.2 skyrių) – ženklas „⇌“. Rodyklės rodo galimas reakcijos kryptis. Cheminės reakcijos lygtis (cheminė lygtis) rodo, kokios medžiagos ir koku molių santykiu reaguoja bei kokios medžiagos ir koku molių santykiu susidaro. Šią lygtį galima užrašyti tiksliai žinant reaguojančiųjų medžiagų ir reakcijos produktų formules.

Kiekvienos rūšies cheminių elementų atomų skaičiai abiejose reakcijos lygtis pusėse turi būti vienodi. Atomų skaičiui suvienodinti prieš chemines formules yra rašomi koeficientai. Reaguojančiųjų medžiagų ir reakcijos produktų būseną žymima šalia medžiagos formulės skliaustuose užrašant būseną nusakančio žodžio pirmąją raidę. Lietuvių kalba rašomuose tekstuose būsenos žymimos taip:

(k) – kieta medžiaga, pvz., $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{k})$;

(s) – skysta medžiaga, pvz., $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{s})$;

(d) – dujinė medžiaga, pvz., $\text{CO}_2(\text{d})$;

(aq) – medžiagos vandeninis tirpalas, pvz., $\text{NaCl}(\text{aq})$.

Rašant reakcijų lygtis, pirmiausia parašoma bendroji (molekulinė) lygtis. Jei rašoma joninė lygtis, joje į jonus skaidomi tik stiprūs elektrolitai, o po to rašoma sutrumpinta joninė lygtis, suprastinant pasikartojančius jonus. Reakcijų rašymo taisyklės ir pavyzdžiai pateikti 4.4 skyriuje.

1.1. Oksidai

Oksidai – elementų junginiai su deguonimi. Oksidus sudaro visi periodinės lentelės elementai, išskyrus lengvesnes inertines dujas (He , Ne , Ar). Jie būna įvairių būsenų ir savybių: dujos (CO), skysčiai (H_2O), kietos medžiagos (CaO); izoliatoriai (MgO), puslaidininkiai (ZnO), laidininkiai (ReO_3).

Visi oksidai skirstomi į druskų nesudarančius (inertinius arba neutraliuosius) ir druskas sudarančius oksidus.

Inertiniai oksidai (CO , NO , N_2O ir kt.) nereaguoja nei su vandeniu, nei su rūgštimis, nei su šarmais.

Druskas sudarantys oksidai pagal chemines savybes skirstomi į rūgštinius, bazinius ir amfoterinius.

Kintamo oksidacijos laipsnio metalai gali sudaryti bazinius (CrO , MnO), amfoterinius (Cr_2O_3 , Mn_2O_3) ir rūgštinius (CrO_3 , MnO_3 , Mn_2O_7) oksidus. Didėjant metalų OL vertėms oksiduose, stiprėja oksidų rūgštinės savybės.

Kai kurie metalai sudaro mišriuosius oksidus, pvz., magnetitas $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, švino surikas $\text{Pb}_3\text{O}_4 = 2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$.

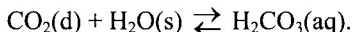
Rūgštiniai oksidai

Tai nemetalų ir pereinamųjų aukščiausio oksidacijos laipsnio metalų (pvz., Cr , Mn) junginiai su deguonimi, vadinami rūgščių anhidridais (pvz., SO_2 , SO_3 , CO_2 , N_2O_5 , P_2O_5 , SiO_2 , CrO_3 , Mn_2O_7 ir kt.). Rūgštinių oksidų hidratai (junginiai su vandeniu) yra rūgštys.

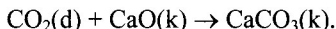
Fizikinės savybės. 20 °C temperatūroje rūgštiniai oksidai būna įvairių būsenų, pvz.: dujiniai (d) – NO₂, CO₂, SO₂; skysti (s) – N₂O₄, SO₃; kieti (k) – SiO₂, N₂O₅, P₂O₅. Rūgštiniai oksidai tirpsta vandenyje, išskyrus SiO₂ (pagrindinė smėlio sudedamoji dalis), GeO₂, Sb₂O₅.

Cheminės savybės.

1. Tirpūs rūgštiniai oksidai reaguoja su vandeniu sudarydami atitinkamas rūgštis:



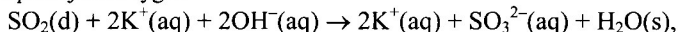
2. Reaguoja su baziniais ir amfoteriniais oksidais sudarydami druskas:



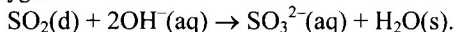
3. Reaguoja su hidroksidais sudarydami druskas ir vandenį (apie reakcijų lygčių rašymą plačiau žr. 4.4 skyrių):
bendroji (molekulinė) lygtis



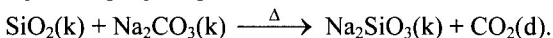
nesutrumpinta joninė lygtis



sutrumpinta joninė lygtis

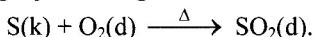


4. Reaguoja su silpnųjų rūgščių druskomis:

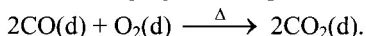


Gavimas.

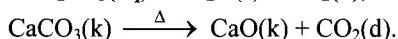
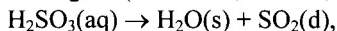
1. Nemetalamis reaguojant su deguonimi:



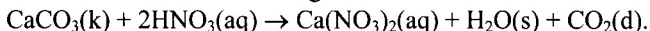
2. Kai kuriems oksidams reaguojant su deguonimi:



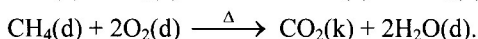
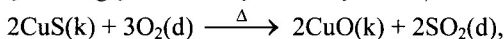
3. Skaidant kai kurias rūgštis (karbonato, silikato, sulfito) ir druskas:



4. Veikiant kai kurias druskas rūgštimis:



5. Sudėtinėms medžiagoms reaguojant su deguonimi (*degimo reakcijų metu susidaro tą medžiagą sudarančių elementų oksidai*):



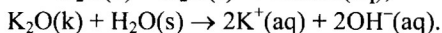
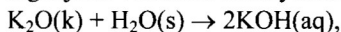
Baziniai oksidai

Tai metalų junginiai su deguonimi.

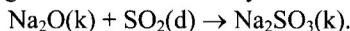
Fizikinės savybės. Visi baziniai oksidai yra kietos medžiagos, IA ir IIA grupių metalų oksidai (išskyrus MgO) tirpsta vandenyje.

Cheminės savybės.

1. Tirpūs oksidai reaguoja su vandeniu sudarydami hidroksidus:



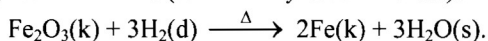
2. Reaguoja su rūgštiniais oksidais sudarydami druskas:



3. Reaguoja su rūgštimis sudarydami druskas ir vandenį:

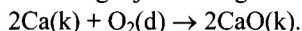


4. Reaguoja su vandeniliu (*vandenilis yra reduktorius*):

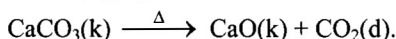


Gavimas

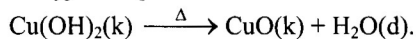
1. Kai kuriems metalams reaguojant su deguonimi:



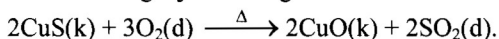
2. Skaidant kai kurias druskas:



3. Skaidant vandenyje netirpius hidroksidus:



4. Metalų sulfidams reaguojant su deguonimi:



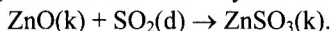
Amfoteriniai oksidai

Tai amfoterinių metalų (pvz., Al, Zn, Sn, Pb) junginiai su deguonimi, turintys ir rūgštinių, ir bazinių savybių.

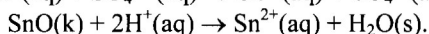
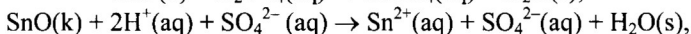
Fizikinės savybės. Visi amfoteriniai oksidai yra kietos, netirpstančios vandenyje medžiagos.

Cheminės savybės.

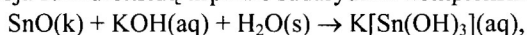
1. Reaguoja su rūgštiniais oksidais sudarydami druskas:

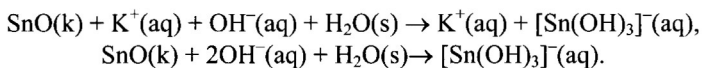


2. Reaguoja su rūgštimis sudarydami druskas ir vandenį:

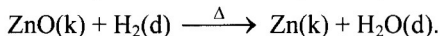


3. Reaguoja su hidroksidų tirpalais sudarydami kompleksines druskas:





4. Vandenilis redukuoja metalus iš metalų oksidų:



1.2. Rūgštys

Rūgštys yra junginiai, galintys atskelti vieną ar kelis vandenilio katijonus (H^+) ir rūgšties liekanos anijoną.

I. Klasifikacija pagal vandenilio atomų skaičių:

1. monovandenilės (HF , HCl ir t. t.),
2. polivandenilės (H_2S , H_2CO_3 , H_3PO_4 ir t. t.).

II. Klasifikacija pagal deguonies buvimą rūgštyje:

1. bedeguonės (HCl , HBr , HF),
2. deguoninės (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4).

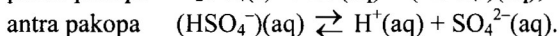
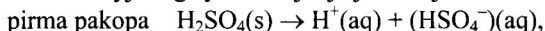
III. Klasifikacija pagal disociacijos laipsnį vandeniniuose tirpaluose (žr. 4 skyrių bei priedų 1 ir 2 lenteles):

1. stipriosios, $\alpha \geq 30\%$ (HCl , H_2SO_4 , HNO_3),
2. silpnosios, $\alpha < 30\%$ (H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3 , CH_3COOH ir kt.).

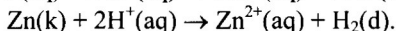
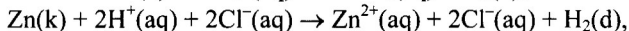
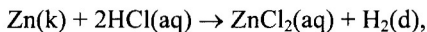
Fizikinės savybės. Dauguma rūgščių egzistuoja tik tirpaluose, todėl dažniausiai rašomos tirpalų formulės (aq). Silikato ir borato rūgštys gali egzistuoti kaip kietosios grynosios medžiagos.

Cheminės savybės.

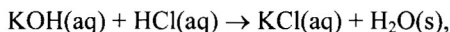
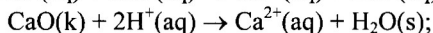
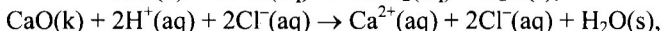
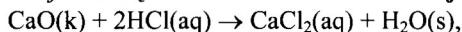
1. Vandenyje rūgštys disocijuoja/jonizuojasi ir keičia indikatorių spalvą:

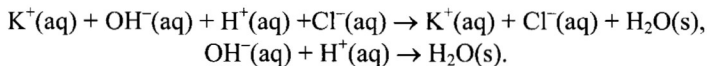


2. Reaguoja su metalais (žr. 6.2 skyrių ir 1 priedą). Metalai esantys metalų aktyvumo eilėje iki vandenilio išstumia jį iš praskiestų HCl ir H_2SO_4 rūgščių:

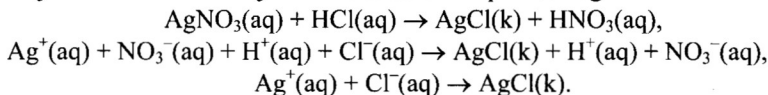


3. Reaguoja su baziniais oksidais ir hidroksidais sudarydamos druską ir vandenį. *Reakcijos tarp rūgščių ir bazinės prigimtės medžiagų vadinamos neutralizacijos reakcijomis.* Jų metu išsiskiria šiluma. **Pilnoji neutralizacija:**

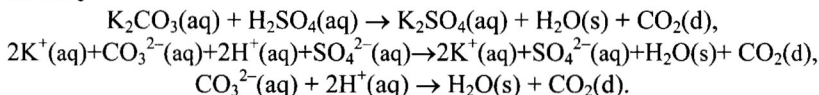




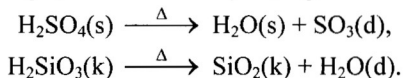
4. Reaguoja su druskomis (išskyrus BaSO_4 , AgCl , AgBr , AgI), jei reakcijos metu išsiskiria dujos arba susidaro netirpi medžiaga:



Dėmesio! Jei po reakcijos susidaro anglies(karbonato) arba sulfito rūgštis, jos iš karto skyla į atitinkamus rūgštinius oksidus (CO_2 arba SO_2) ir vandenį:

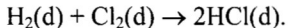


5. Deguoninės rūgštys kaitinamos skyla į rūgštinius oksidus ir vandenį:



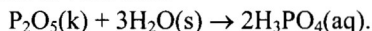
Gavimas.

1. Bedeguonės rūgštys (HCl , HBr , HI , H_2S) gaunamos vandeniliui reaguojant su nemetalu:

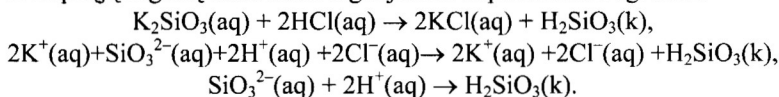


Tirpstant bedeguoninėms rūgštims vandenyje, gaunami jų tirpalai. Vandenilio chloridas HCl yra dujos, kurio tirpalas vandenyje $\text{HCl}(\text{aq})$ vadinamas vandenilio chlorido arba druskos rūgštimi.

2. Deguoninės rūgštys gaunamos rūgštiniais oksidais (rūgščių anhidridais) reaguojant su vandeniu:



3. Silpnųjų rūgščių druskoms reaguojant su stipriosiomis rūgštimis:



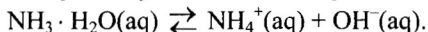
1.3. Hidroksidai (bazės)

Hidroksidai yra junginiai, galintys atskelti metalo katijoną ir vieną arba kelis hidroksido (OH^-) anijonus. Hidroksidai dažnai vadinami bazėmis.

Hidroksidai pagal tirpumą vandenyje skirstomi į tirpius ir netirpius. Tirpūs vandenyje IA grupės ir IIA grupės $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ir $\text{Sr}(\text{OH})_2$ hidroksidai dažnai vadinami *šarmais*. Šarmai yra stipriosios bazės, nes jų disociacijos laipsnis $\alpha \geq 30\%$ (žr. priedų 1 lentelę).

Mažai tirpūs vandenyje hidroksidai yra silpnosios bazės, nes jų $\alpha < 30 \%$.

Bazėms priskiriamas ir amoniako vandeninis tirpalas $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$, kuriame NH_3 molekulės jonizuojasi ir sudaro OH^- jonus:



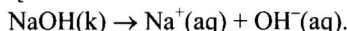
Amoniako vandeninis tirpalas $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ yra taip pat silpnoji bazė, nes jo $\alpha < 30 \%$ (žr. priedų 1 lentelę).

Amfoterinių metalų hidroksidai $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ yra netirpūs vandenyje. Jiems būdingos amfoterinės savybės: reaguoja su rūgštimis (sudarydami neutraliąsias druskas) ir su šarmais (sudarydami tirpias kompleksines druskas).

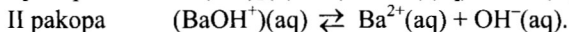
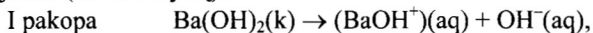
Fizikinės savybės. Visi hidroksidai yra kietos medžiagos. Kai kurie – spalvoti. Pvz.: vario(II) hidroksidas – mėlynas, nikelio(II) hidroksidas – žalias, geležies(III) hidroksidas – rudas. Šarmių tirpalai yra gailūs.

Cheminės savybės.

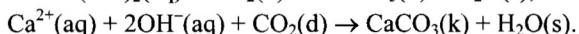
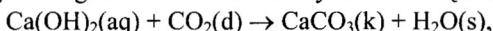
1. Ištirpę hidroksidai vandenyje disocijuoja į jonus (žr. priedų 1 lentelę) ir keičia indikatorių spalvą:



Hidroksidai, turintys molekulėje daugiau nei vieną OH^- joną, disocijuoja stadijomis (žr. 4.2 skyrių):

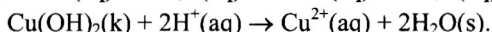
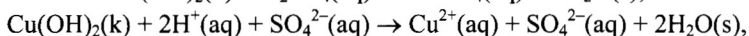
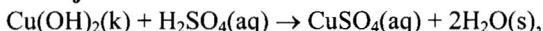


2. Reaguoja su rūgštiniais oksidais sudarydami druską ir vandenį:

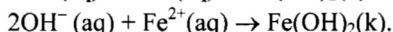
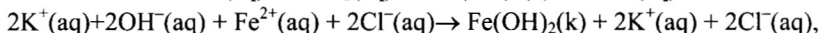
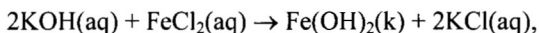


3. Reaguoja su rūgštimis sudarydami druską ir vandenį (žr. 13 psl.).

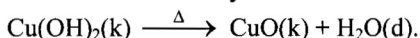
Pilnoji neutralizacija:



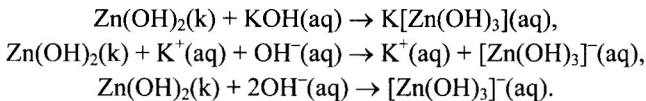
4. Reaguoja su druskų tirpalais, jei reakcijos metu susidaro netirpi medžiaga



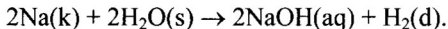
5. Netirpūs hidroksidai kaitinami skyla:



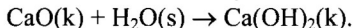
6. Amfoteriniai hidroksidai reaguoja su šarmių tirpalais:

**Gavimas.**

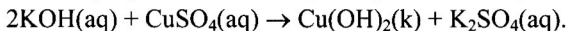
1. Aktyviems (šarminiams ir šarminių žemių) metalams reaguojant su vandeniu:



2. Tirpiems baziniams oksidams reaguojant su vandeniu:



3. Šarmams reaguojant su druskų tirpalais gaunami netirpūs hidroksidai:



4. Tirpios bazės – elektrolizės būdu iš druskų vandeninių tirpalų (žr. 9.2 skyrių).

1.4. Druskos

Druskos yra junginiai, sudaryti iš metalų katijonų ir rūgšties liekanos anijonų. Druskas galima laikyti rūgščių ir hidroksidų neutralizacijos produktais.

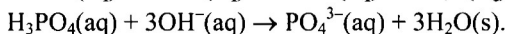
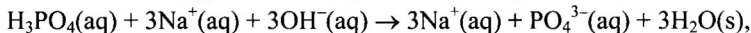
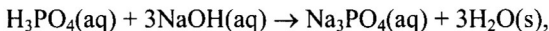
Klasifikacija:

1. Neutraliosios druskos: NaCl , K_2SO_4 .
2. Rūgštiesios druskos: NaHCO_3 , KH_2PO_4 .
3. Bazinės druskos: ZnOHCl , $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$.
4. Dvigubosios druskos: $\text{KAl(SO}_4)_2$.
5. Mišriosios druskos: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.
6. Kompleksinės druskos: $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$.

Kai kurių druskų pavadinimai pateikti priedų 2 lentelėje.

Fizinės savybės. Druskos dažniausiai yra kietos medžiagos, daugelis jų yra spalvotos. Pagal tirpumą jos skirstomos į tirpias, mažai tirpias ir netirpias.

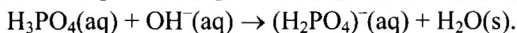
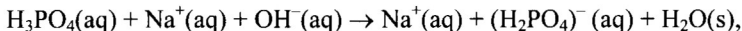
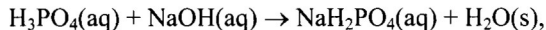
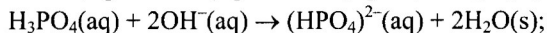
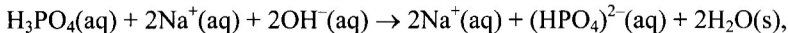
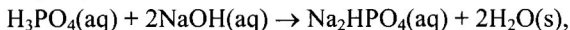
Neutraliosios druskos yra rūgščių ir šarmų visiškos neutralizacijos produktas:



Į jonus disocijuoja visos tirpios druskos, jų disociacijos laipsnis $\alpha \geq 30\%$ (žr. priedų 1 lentelę).

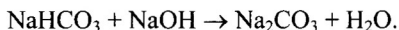
Rūgštiesios (hidro arba vandenilio) druskos yra rūgšties nevishiškos neutralizacijos produktas. Jos gali susidaryti tik iš polivandenilių rūgščių. Šių

druskų molekulėje būna vienas ar keli vandenilio atomai, pavyzdžiui, Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 :

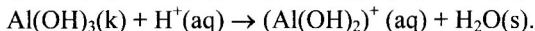
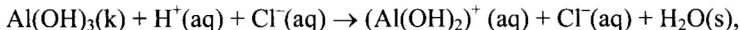
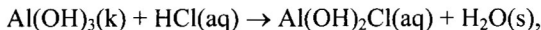
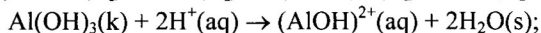
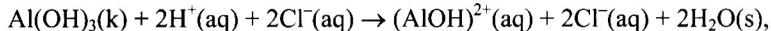
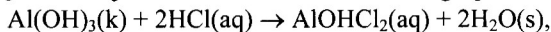


Isidėmėtina, kad disocijuojant rūgščiajai druskai, vandenilio atomai yra anijone ir sumažina anijono neigiamąjį krūvį.

Rūgščiosios druskos virsta neutraliosiomis veikiant šarmų pertekliumi:

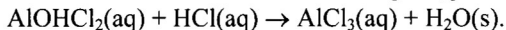


Bazinės (hidrokso) druskos yra hidroksido neviesiškos neutralizacijos produktas. Jos gali susidaryti tik iš hidroksidų, turinčių daugiau nei vieną OH^- joną. Šių druskų molekulėje būna viena ar kelios hidroksigrupės:

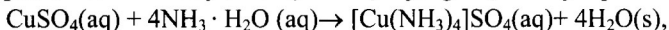


Isidėmėtina, kad disocijuojant bazinei druskai, hidroksigrupės lieka susijungę su metalo katijonu ir sumažina katijono krūvį.

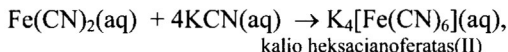
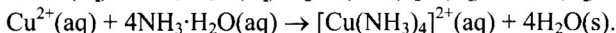
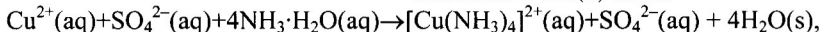
Bazinės druskos virsta neutraliosiomis veikiant rūgščių pertekliumi:



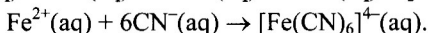
Kompleksinės druskos yra kelių druskų ar junginių reakcijos produktas:



tetraamoniako vario(II) sulfatas

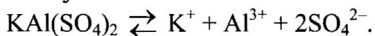


kalio heksacianoferatas(II)



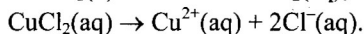
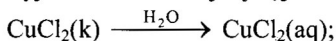
Kompleksinės druskos tirpaluose disocijuoja į paprastus ir kompleksinius jonus.

Dvigubosios druskos yra nepatvarūs kompleksiniai junginiai, kurie tirpale disocijuoja į pavienius jonus:

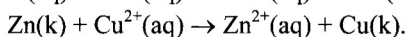
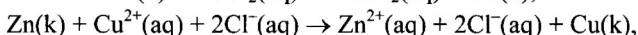
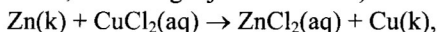


Cheminės savybės.

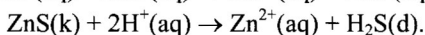
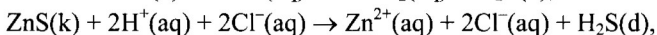
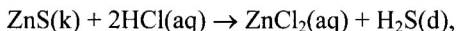
1. Ištirpintos vandenyje druskos disocijuoja į jonus:



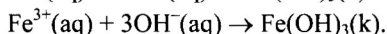
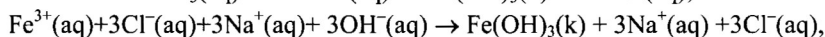
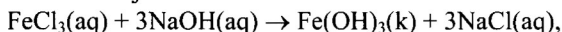
2. Aktyvesni metalai išstumia mažiau aktyvius metalus iš jų druskų tirpalų (išskyrus metalus, kurie reaguoja su vandeniu):



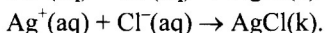
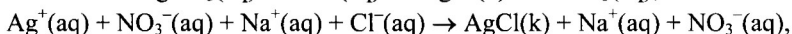
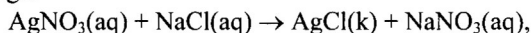
3. Reaguoja su rūgštimis, jei reakcijos metu susidaro netirpi medžiaga arba skiriasi dujos:



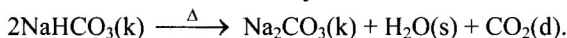
4. Tirpios druskos reaguoja su šarmų tirpalais, jei reakcijos metu susidaro nuosėdos arba skiriasi dujos:



5. Ištirpintos druskos reaguoja tarpusavyje, jei reakcijos metu susidaro netirpi medžiaga:



6. Kai kurios druskos kaitinamos skyla:



Gavimas.

1. Metalams reaguojant su nemetalais.
2. Rūgštiniais oksidais reaguojant su baziniais oksidais.
3. Rūgštiniais oksidais reaguojant su hidroksidais.
4. Baziniams oksidams reaguojant su rūgštimis.
5. Rūgštims reaguojant su metalais.
6. Rūgštims reaguojant su hidroksidais.
7. Rūgštims reaguojant su druskomis.

8. Šarmams reaguojant su druskomis.
9. Druskoms reaguojant su metalais.
10. Tirpioms druskoms reaguojant tarpusavyje.

Savikontrolės klausimai

1. Kaip skirstomi neorganiniai junginiai?
2. Parašykite chemines ir grafines formules bei disociacijos lygtis šių junginių:
 - a) nitrato rūgštis, aliuminio nitrato ir bazinių aliuminio nitrato;
 - b) karbonato rūgštis ir bario hidrokarbonato;
 - c) fosfato rūgštis ir kalcio fosfato neutraliosios bei rūgščiųjų druskų;
 - d) karbonato rūgštis ir bazinio cinko karbonato;
 - e) silikato rūgštis ir kalio hidrosilikato;
 - f) sulfato rūgštis, geležies(II) hidrosulfato ir geležies(III) hidroksosulfato;
 - g) fosfato rūgštis ir vario dihidrofosfato;
 - h) natrio dichromato;
 - i) mangano(VII) oksido.
3. Kaip rūgščiųšias ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, NaHSO_3) ir bazines ($\text{Mg}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$) druskas paversti neutraliosiomis, o neutraliąsias (Na_2SO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) – rūgščiųšiomis ir bazinėmis? Parašykite reakcijų bendrąsias bei jonines lygtis.
4. Parašykite amfoterinių hidroksidų reakcijų su sieros rūgštimi bei kalio hidroksidu bendrąsias bei jonines lygtis.
5. Kuo reikia veikti natrio karbonatą, norint jį paversti natrio chloridu? Kiek natrio chlorido galima gauti iš 265 g natrio karbonato? (Ats.: 292,5 g)

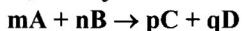
2. Cheminė kinetika ir pusiausvyra

2.1. Cheminė kinetika

Cheminė kinetika nagrinėja cheminių reakcijų greitį ir vyksmo mechanizmą. Cheminės reakcijos skirstomos į homogenines ir heterogenines. **Homogeninėmis** vadinamos reakcijos, kurių visos medžiagos yra vienos fazės (pvz. dujinės), o **heterogeninėmis**, jei medžiagos yra skirtingų fazių (pvz. dujų reakcija su kieta medžiaga).

Cheminių reakcijų greitis apibūdinamas reaguojančiųjų medžiagų koncentracijų pokyčiu per laiko vienetą. Koncentracija dažniausiai reiškima **mol/l** ir žymima laužtiniais skliausteliais [] arba raide **C**, o laikas priklausomai nuo reakcijos spartos – valandomis, minutėmis ar sekundėmis. Taigi, reakcijos greičio išraiška būtų mol/(l · laiko vienetą). Dažniausiai vartojama – **mol/(l · s)**.

Cheminių reakcijų greitis priklauso nuo reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos, slėgio, temperatūros ir katalizatoriaus poveikio. Reakcijos greičio priklausomybę nuo koncentracijos nusako **veikiančiųjų masių dėsnis**: *cheminių reakcijų greitis yra tiesiogiai proporcingas reaguojančiųjų medžiagų koncentracijų sandaugai*. Pvz., reakcijai:



matematinė greičio išraiška būtų

$$v = k \cdot [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n \quad \text{arba} \quad v = k \cdot C_{\text{A}}^m \cdot C_{\text{B}}^n$$

čia v – reakcijos greitis;

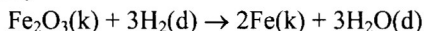
k – reakcijos greičio konstanta (priklauso nuo reaguojančiųjų medžiagų cheminės prigimties ir temperatūros);

$[\text{A}]$, $[\text{B}]$ ar C_{A} , C_{B} – reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos;

m ir n – reakcijos stochiometriniai koeficientai (tai reaguojančiųjų medžiagų santykiai, išreikšti sveikaisiais skaičiais).

Jei reaguojančiosios medžiagos yra dujos, tai reakcijos greitis priklauso nuo slėgio. Keičiant sistemos tūrį, keičiasi slėgis ir reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos, t.y. mažinant tūrį didėja slėgis ir medžiagų koncentracijos; tūrį didinant, slėgis ir koncentracijos mažėja.

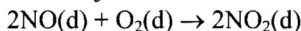
Heterogeninėje sistemoje, kai reakcijoje dalyvauja kieta medžiaga, reakcijos greitis priklauso tik nuo jos smulkumo ir nepriklauso nuo jos koncentracijos. Pvz.,



reakcijos greitis priklauso tik nuo vandenilio koncentracijos:

$$v = k \cdot [H_2]^3.$$

1 pvz. Apskaičiuokite reakcijos:



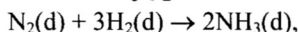
greitį, jei reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos yra: $[NO] = 0,3 \text{ mol/l}$;

$$[O_2] = 0,4 \text{ mol/l}; k = 1,12 \frac{l^2}{mol^2 \cdot s}.$$

Sprendimas. Pagal veikiančiųjų masių dėsnį:

$$v = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2] = 1,12 \frac{l^2}{mol^2 \cdot s} \cdot 0,3^2 \frac{mol^2}{l^2} \cdot 0,4 \frac{mol}{l} = 0,04 \frac{mol}{l \cdot s}.$$

2 pvz. Kiek kartų padidės reakcijų greičiai sistemoje:



jei dujų mišinio tūrį sumažinsime 2 kartus?

Sprendimas. Pagal veikiančiųjų masių dėsnį greičiai yra tokie:

$$v_t = k_1 \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3;$$

Sumažinus homogeninėje sistemoje tūrį 2 kartus, tiek pat kartų padidės ir visų, reakcijoje dalyvaujančių dujų medžiagų koncentracijos. Apskaičiuojame reakcijos greitį v'_t , padidėjus reaguojančiųjų medžiagų koncentracijoms 2 kartus:

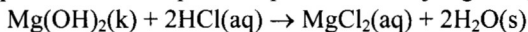
$$v'_t = k_1 [2N_2] \cdot [2H_2]^3 = 16 k_1 [N_2] \cdot [H_2]^3;$$

Suraskime, kiek kartų padidėjo reakcijos greitis:

$$\frac{v'_t}{v_t} = \frac{16k_1[N_2] \cdot [H_2]^3}{k_1[N_2] \cdot [H_2]^3} = 16.$$

Tuo būdu, reakcijos greitis padidėjo 16 kartų.

3 pvz. Apskaičiuokite kaip ir kiek pasikeis reakcijos greitis, jei reakcijos:



mišinį praskiesime tris kartus.

Sprendimas. $Mg(OH)_2$ yra kietą medžiagą ir reakcijos mišinį skiedžiant jo koncentracija nesikeičia, todėl reakcijos greičio išraiška pagal veikiančiųjų masių dėsnį yra tokia:

$$v = k \cdot [HCl]^2.$$

Praskiedžiant reakcijos mišinį 3 kartus HCl koncentracija taip pat sumažėja tris kartus. Tuomet reakcijos greitis yra:

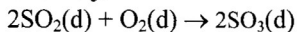
$$v' = k \left[\frac{1}{3} HCl \right]^2 = k \frac{1}{9} [HCl]^2.$$

Apskaičiuojame, kiek kartų pasikeičia reakcijos greitis:

$$\frac{v'}{v} = \frac{\frac{1}{9} k [\text{HCl}]^2}{k [\text{HCl}]^2} = \frac{1}{9}.$$

Ats.: reakcijos greitis sumažėja 9 kartus.

4 pvz. Apskaičiuokite reakcijos



greitį, jei reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos yra: $[\text{SO}_2] = 0,8 \text{ mol/l}$;

$[\text{O}_2] = 0,5 \text{ mol/l}$; $k = 2 \frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$ ir tos pačios reakcijos greitį sureagavus 25 %

SO_2 .

Sprendimas. Pagal veikiančiųjų masių dėsnį:

$$v = k \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = 2 \frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \cdot 0,8^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2} \cdot 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0,64 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}.$$

Kadangi pagal sąlygą sureagavo 25 % SO_2 , tai reiškia, kad šios medžiagos koncentracija sumažėjo $0,25 \cdot 0,8 = 0,2 \text{ mol/l}$ iki $0,8 - 0,2 = 0,6 \text{ mol/l}$. Iš reakcijos lygties matyti, kad vykstant reakcijai 2 moliai SO_2 sureaguoja su 1 molium O_2 . Taigi, jei sureagavo $0,2 \text{ mol/l}$ SO_2 , tai sureagavusio O_2 kiekis yra $0,2 : 2 = 0,1 \text{ mol/l}$ O_2 , o šios medžiagos koncentracija sumažėjo iki $0,5 - 0,1 = 0,4 \text{ mol/l}$.

Tuomet reakcijos greitis yra:

$$v' = k \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = 2 \frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \cdot 0,6^2 \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2} \cdot 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0,288 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}.$$

Reakcijos greičio priklausomybę nuo temperatūros nusako **van't Hofs taisyklė: padidinus temperatūrą 10 laipsnių, reakcijos greitis padidėja 2–4 kartus**. Reakcijos greičio pokytis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

čia t_2 ir t_1 – galutinė ir pradinė temperatūros;

v_{t_2} ir v_{t_1} – reakcijų greičiai esant šioms temperatūroms;

γ – temperatūrinis reakcijos greičio koeficientas, rodantis, kiek kartų padidėja reakcijos greitis, pakėlus temperatūrą 10 laipsnių.

5 pvz. Apskaičiuokite, kiek kartų padidės reakcijos greitis, pakėlus temperatūrą nuo 30 iki 70 °C, jei reakcijos greičio temperatūrinis koeficientas lygus 2.

Sprendimas. Panaudojame van't Hofs taisyklę:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = 2^{\frac{70-30}{10}} = 2^4 = 16.$$

Ats.: reakcijos greitis padidėjo 16 kartų.

6 pvz. Apskaičiuokite kaip reikia pakeisti temperatūrą, kad reakcijos greitis padidėtų 81 kartą, jei šios reakcijos greičio temperatūrinis koeficientas lygus 3.

Sprendimas. Pagal van't Hofs taisyklę greitis didėja keliant temperatūrą, tai reiškia, kad jei reakcijos greitis padidėja tai temperatūra yra keliama. Pažymime temperatūras: pradinę – t_1 ; galutinę – t_2 . Taigi reakcijos greitis esant temperatūrai t_2 yra 81 kartą didesnis už reakcijos greitį esant temperatūrai t_1 . Pažymime, kad $t_2 - t_1 = \Delta t$ (°C). Toliau naudojame van't Hofs taisyklės matematinę išraišką:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \text{ arba } 81 = 3^4 = 3^{\frac{\Delta t}{10}}, \text{ todėl } \frac{\Delta t}{10} = 4$$

$$\text{arba } \Delta t = 40 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

Temperatūrą reikia pakelti 40 °C.

Savikontrolės klausimai

1. Apskaičiuokite kaip ir kiek pasikeis reakcijos greitis homogeninėje sistemoje $2\text{SO}_2(\text{d}) + \text{O}_2(\text{d}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{d})$, jei SO_2 koncentraciją 2 kartus padidinsime, o O_2 koncentraciją 4 kartus sumažinsime. Ats.: reakcijos greitis nepasikeis.

2. Apskaičiuokite kaip ir kiek pasikeis reakcijos greitis homogeninėje sistemoje $\text{N}_2(\text{d}) + 3\text{H}_2(\text{d}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{d})$, jei joje 3 kartus sumažinsime slėgį. Ats.: reakcijos greitis sumažės 81 kartą.

3. Apskaičiuokite kaip ir kiek pasikeis reakcijos greitis homogeninėje sistemoje $2\text{N}_2(\text{d}) + \text{O}_2(\text{d}) \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}(\text{d})$, jei šios sistemos tūrį sumažinsime 4 kartus. Ats.: reakcijos greitis padidės 64 kartus.

4. Apskaičiuokite reakcijos greitį (v_1) homogeninėje sistemoje $\text{CH}_4(\text{d}) + 2\text{O}_2(\text{d}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{d}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, jei reakcijos greičio konstanta $k = 1,6 \frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$, o reaguojančiųjų medžiagų koncentracijos $[\text{CH}_4] = 2 \text{ mol/l}$; $[\text{O}_2] = 4 \text{ mol/l}$. Apskaičiuokite tos pačios reakcijos greitį (v_2) sureagavus 0,5 mol/l CH_4 . Ats.: $v_1 = 51,2 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$; $v_2 = 21,6 \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$.

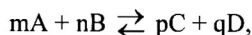
5. Apskaičiuokite reakcijos greičio temperatūrinį koeficientą, jei sistemoje temperatūrą pažėminus nuo 70 iki 20 °C, reakcijos greitis sumažėjo 32 kartus. Ats.: reakcijos greičio temperatūrinis koeficientas lygus 2.

2.2. Cheminė pusiausvyra

Cheminės reakcijos skirstomos į **homogenines ir heterogenines**. Kai reakcijoje dalyvaujančios medžiagos yra vienalytės, t.y. vienos agregatinės būsenos, pvz. dujų mišiniai, skysčių mišiniai, medžiagų tirpalų mišiniai – reakcijos vadinamos **homogeninėmis**. Jei dalyvaujančios medžiagos sudaro sistemą, kurioje yra keletas fazių – dalių, atskirtų viena nuo kitos paviršiumi, tai reakcijos vadinama **heterogene**.

Cheminės reakcijos yra grįžtamosios ir negrįžtamosios. **Grįžtamosiomis** reakcijomis vadinamos tokios reakcijos, kai pasigaminusios medžiagos reaguoja tarpusavyje ir vėl susidaro pradinės medžiagos.

Grįžtamosioms reakcijoms taikomas veikiančiųjų masių dėsnis. Esant pusiausvyros būklei, tiesioginės ir atvirkštinės reakcijų greičiai apskaičiuojami taip:



$$v_1 = k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n,$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q.$$

Kadangi cheminės pusiausvyros metu $v_1 = v_2$, tai:

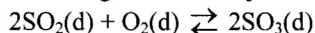
$$k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q.$$

Padalijame šią lygtį iš sandaugos $k_2 [A]^m [B]^n$ ir gauname:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n},$$

čia K – **cheminės pusiausvyros konstanta**.

1 **pvz.** Apskaičiuokite homogeninės reakcijos



pusiausvyros konstantą ir pradines SO_2 bei O_2 koncentracijas, jei pusiausvyros koncentracijos: $[\text{SO}_2] = 0,12 \text{ mol/l}$, $[\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol/l}$, $[\text{SO}_3] = 0,2 \text{ mol/l}$.

Sprendimas. Apskaičiuojame pusiausvyros konstantą:

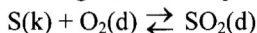
$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{(0,2 \text{ mol/l})^2}{(0,12 \text{ mol/l})^2 \cdot (0,15 \text{ mol/l})} = 18,5 \text{ l/mol}.$$

Norint surasti pradinę SO_2 koncentraciją, prie pusiausvirosios jos koncentracijos reikia pridėti reakcijoje sureagavusiąją SO_2 koncentraciją:

$$[\text{SO}_2]_{\text{prad.}} = [\text{SO}_2]_{\text{pus.}} + [\text{SO}_2]_{\text{sureag.}}$$

Iš reakcijos lygties matyti, kad iš vieno molio SO_2 susidarė vienas molis SO_3 . Todėl $[\text{SO}_2]_{\text{prad.}} = 0,12 \text{ mol/l} + 0,2 \text{ mol/l} = 0,32 \text{ mol/l}$. Reaguojant vienam deguonies moliui, susidarė du SO_3 moliai, t.y. deguonies sunaudojama dvigubai mažiau, negu susidaro SO_3 , todėl $[\text{O}_2]_{\text{prad.}} = 0,15 + (0,2 : 2) = 0,25 \text{ mol/l}$.

2 pvz. Apskaičiuokite heterogeninės reakcijos



pusiausvyros konstantą, jei pradinė deguonies koncentracija buvo 2 mol/l , o pusiausvyra nusistovėjo, kai deguonies koncentracija tapo $0,5 \text{ mol/l}$.

Sprendimas. Užrašome matematinę reakcijos pusiausvyros konstantos išraišką:

$$K = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{O}_2]}$$

(atkreipkite dėmesį, kad *kietų medžiagų koncentracijos į pusiausvyros konstantos matematinę išraišką nerašomos*). Kadangi į pusiausvyros konstantos išraišką įrašomos pusiausvirosios koncentracijos, jas reikia apskaičiuoti. Deguonies pusiausviroji koncentracija pateikta sąlygoje – $0,5 \text{ mol/l}$. Sieros dioksido pusiausvirajai koncentracijai apskaičiuoti reikia žinoti, kiek deguonies buvo sunaudota iki nusistovėjo pusiausvyra:

$$[\text{O}_2]_{\text{prad.}} = [\text{O}_2]_{\text{pus.}} + [\text{O}_2]_{\text{sureag.}}$$

iš čia:

$$[\text{SO}_2]_{\text{sureag.}} = [\text{O}_2]_{\text{prad.}} - [\text{O}_2]_{\text{pus.}},$$

$$[\text{SO}_2]_{\text{sureag.}} = 2 \text{ mol/l} - 0,5 \text{ mol/l} = 1,5 \text{ mol/l}.$$

Iš reakcijos lygties matyti, kad iš vieno molio O_2 susidaro vienas molis SO_2 . Atitinkamai, iš $1,5 \text{ mol/l}$ O_2 susidarys $1,5 \text{ mol/l}$ SO_2 . Kadangi pusiausvyra nusistovi kai sureaguoja $1,5 \text{ mol/l}$ O_2 , tai susidarės $1,5 \text{ mol/l}$ SO_2 ir bus šios medžiagos pusiausviroji koncentracija. Gautos pusiausvirosios medžiagų koncentracijos įrašomos į pusiausvyros konstantos matematinę išraišką ir apskaičiuojama jos vertė:

$$K = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{O}_2]} = \frac{1,5 \text{ mol/l}}{0,5 \text{ mol/l}} = 3.$$

3 pvz. Homogeninės sistemos $\text{CO(d)} + \text{H}_2\text{O(d)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{d}) + \text{H}_2(\text{d})$

pusiausvyros konstanta esant 850°C temperatūrai lygi 1. Apskaičiuokite visų medžiagų pusiausvirašias koncentracijas, jei pradinės koncentracijos $[\text{CO}]_{\text{prad.}} = 3 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{prad.}} = 2 \text{ mol/l}$.

Sprendimas. Sąlygoje nurodytos pradinės koncentracijos, o i pusiausvyros konstantos išraišką įeina pusiausvyrosios koncentracijos:

$$K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Sakykime, kad CO_2 pusiausviroji koncentracija lygi x mol/l. Pagal reakcijos lygtį matome, kad vandenilio koncentracija pusiausvyros metu irgi bus x mol/l. Pusiausvyros metu CO ir H_2O koncentracijos sumažės irgi po x mol/l. Taigi pusiausvyros metu medžiagų koncentracijos bus:

$$[\text{CO}_2]_{\text{pus.}} = [\text{H}_2]_{\text{pus.}} = x \text{ mol/l}; \quad [\text{CO}]_{\text{pus.}} = (3 - x) \text{ mol/l}; \quad [\text{H}_2\text{O}]_{\text{pus.}} = (2 - x) \text{ mol/l}.$$

Žinodami pusiausvyros konstantos vertę, apskaičiuojame CO_2 pusiausvirąją koncentraciją x ir po to visas pusiausvirąsias koncentracijas

$$1 = \frac{x^2}{(3-x)(2-x)},$$

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2; \quad 5x = 6; \quad x = 1,2 \text{ mol/l}.$$

Tuo būdu

$$[\text{CO}_2]_{\text{pus.}} = 1,2 \text{ mol/l}; \quad [\text{H}_2]_{\text{pus.}} = 1,2 \text{ mol/l},$$

$$[\text{CO}]_{\text{pus.}} = (3 - 1,2) \text{ mol/l} = 1,8 \text{ mol/l},$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{pus.}} = (2 - 1,2) \text{ mol/l} = 0,8 \text{ mol/l}.$$

Pakeitus bent vieną iš sąlygų, kuriose nusistovėjo cheminė pusiausvyra, ji sutrinka, o po kurio laiko nusistovi nauja pusiausvyros būklė. Kiekybiškai pusiausvyros poslinkį nusako **Le Šatelje principas**: *jei pusiausvyroje esančių sistemą veikia išoriniai veiksniai (keičiama temperatūra, slėgis arba medžiagų koncentracijos), tai pusiausvyra pasislenka tokia kryptimi, kad išorinių veiksnių poveikis mažėtų.*

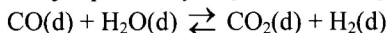
Panagrinėkime temperatūros, slėgio ir koncentracijos pokyčių įtaką cheminei pusiausvyrai. **Didinant temperatūrą**, pusiausvyra pasislenka endoterminės (šilumą sunaudojančios) reakcijos kryptimi, o **mažinant** – egzoterminės (šilumą išskiriančios) reakcijos kryptimi. Reakcijos pobūdį nusako entalpijos pokyčio (ΔH_r) vertė. Jei reakcijos entalpijos pokyčio vertė yra neigiama, tai reakcija yra egzoterminė, jei teigiama – endoterminė. Pvz., amoniako sintezė yra egzoterminis procesas ($\Delta H_r^\circ < 0$):



todėl mažinant temperatūrą šios reakcijos pusiausvyrą galima pastumti dešinėn.

Didinant slėgį cheminė pusiausvyra pasislenka į tą pusę, kurioje susidaro mažiau dujinių medžiagų molekulių ir sumažėja slėgis. Taigi, didinant slėgį, aukščiau užrašytoje sistemoje susidarys daugiau amoniako, nes kairėje reakcijos pusėje yra 4 moliai dujų, o dešinėje – tik 2 moliai dujų.

Jei dujinių medžiagų molių abiejose reakcijos pusėse būtų tiek pat, tai slėgio keitimas tokios reakcijos pusiausvyrai įtakos neturėtų. Pvz. sistemos



abiejose reakcijos pusėse yra vienodai dujinių medžiagų molių, todėl slėgis šios reakcijos pusiausvyrai įtakos neturės.

Didinant reaguojančiųjų medžiagų koncentracijas, pusiausvyra pasislenka produkto susidarymo kryptimi. Todėl aukščiau užrašytoje reakcijoje amoniako (produkto) išeigą galima padidinti didinant reaguojančiųjų medžiagų, t.y. azoto, o ypač – vandenilio, koncentracijas.

Savikontrolės klausimai

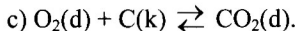
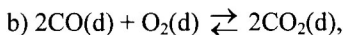
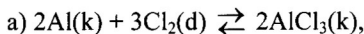
1. Apskaičiuokite homogeninės reakcijos $\text{N}_2\text{(d)} + 3\text{H}_2\text{(d)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{(d)}$ pusiausvyros konstantą, jei pusiausvyra nusistovėjo, kai $[\text{N}_2] = 3 \text{ mol/l}$, o $[\text{H}_2] = 2 \text{ mol/l}$, $[\text{NH}_3] = 12 \text{ mol/l}$. Apskaičiuokite pradinę vandenilio koncentraciją. Ats.: $K = 6 \text{ l}^2/\text{mol}^2$; $[\text{H}_2]_{\text{prad}} = 20 \text{ mol/l}$.

2. Reakcijos $\text{S(k)} + \text{O}_2\text{(d)} \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{(d)}$ cheminė pusiausvyra nusistovėjo, kai sureagavo 2 mol/l O_2 . Pradinė deguonies koncentracija buvo 10 mol/l . Apskaičiuokite reakcijos cheminės pusiausvyros konstantą. Ats.: $K = 0,25$.

3. Homogeninės reakcijos $\text{N}_2\text{(d)} + 3\text{H}_2\text{(d)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{(d)}$ cheminės pusiausvyros konstanta esant tam tikrai temperatūrai lygi $0,1 \text{ l}^2/\text{mol}^2$. Pusiausvyrosios vandenilio ir amoniako koncentracijos atitinkamai buvo $0,2 \text{ mol/l}$ ir $0,08 \text{ mol/l}$. Apskaičiuokite pradinę azoto koncentraciją. Ats.: $[\text{N}_2]_{\text{prad.}} = 8,04 \text{ mol/l}$.

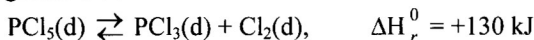
4. Homogeninėje sistemoje $\text{A} + 2\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ pusiausvyra nusistovėjo, kai medžiagos C koncentracija pasiekė $0,216 \text{ mol/l}$. Apskaičiuokite reakcijos cheminės pusiausvyros konstantą, jei $[\text{A}]_{\text{prad.}} = 0,276 \text{ mol/l}$, o $[\text{B}]_{\text{prad.}} = 0,552 \text{ mol/l}$. Ats.: $K = 250 \text{ l}^2/\text{mol}^2$.

5. Turime tokias sistemas:



[kurią pusę pasislinks kiekvienos iš šių sistemų pusiausvyra, padidinus slėgį?

6. Homogeninė sistema



yra cheminėje pusiausvyroje. Kokiais temperatūros, slėgio ir koncentracijos pokyčiais galima padidinti PCl_3 kiekį?

3. Tirpalų procentinė ir molinė koncentracijos

Tirpalas – tai homogeninė sistema, susidedanti iš tirpinio, t.y. ištirpusios medžiagos, ir tirpiklio, kuriame yra ištirpęs ir tolygiai pasklides tirpinys. Tirpiniu vadinamas tas tirpalo komponentas, kurio dažniausiai yra mažiau. Tirpiklis – tai tas tirpalo komponentas, kurio dažniausiai yra daugiau ir kuris, pagamins tirpalą, nepakeičia agregatinės būsenos.

$$\text{Tirpalas} = \text{tirpinys} + \text{tirpiklis}$$

Kiekvienas tirpalas gali būti apibūdinamas, nurodant jo komponentus ir tirpalo koncentraciją. **Tirpalo koncentracija** rodo ištirpintos medžiagos kiekį, esantį tam tikrame tirpalo arba tirpiklio kiekyje.

Procentinė koncentracija ($C_{\%}$) rodo tirpinio masę gramais šimte gramų tirpalo. Jei tirpalo koncentracija yra 35 %, tai reiškia, kad 35 g tirpinio yra ištirpę 100 g tirpalo, o tirpiklio yra 65 g.

$$C_{\%} = \frac{m(\text{tirpinio})}{m(\text{tirpalo})} \cdot 100\%.$$

Molinė koncentracija (C_M) rodo tirpinio kiekį viename litre tirpalo. Ji matuojama mol/l (mol/dm^3); kartais mol/l gali būti žymima M. Jei tirpalo molinė koncentracija yra 2 mol/l, tai reiškia, kad 2 moliai tirpinio yra ištirpę 1 litre tirpalo.

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V},$$

čia C_M – tirpalo molinė koncentracija, mol/l;
 n – tirpinio kiekis, mol;
 m – tirpinio masė, g;
 M – tirpinio molinė masė, g/mol;
 V – tirpalo tūris, l.

Labai svarbi kiekvieno tirpalo charakteristika yra tankis. **Tirpalo tankis**

(d) – tai tirpalo tūrio vieneto masė:

$$d = \frac{m}{V},$$

čia m – tirpalo masė, kg arba g;
 V – tirpalo tūris, m^3 arba cm^3 (ml).

SI sistemoje masės vienetas yra kg, tūrio – m^3 , o tankio – kg/m^3 . Sprendžiant uždavinius, masė dažniausiai nurodoma g, tūris – cm^3 arba ml, o tankio matavimo vienetai dažnai yra g/cm^3 arba g/ml.

Vandens tankis esant 4 °C temperatūrai lygus 1 g/cm³. Toliau laikysime, kad vandens tankio vertė nepriklauso nuo temperatūros, ir vandens masė lygi jo tūriui.

Šiame skyriuje pateikiami vandeninių tirpalų, t.y. tirpalų, kuriuose tirpiklis yra vanduo, koncentracijų skaičiavimo pavyzdžiai.

1 pvz. Apskaičiuokite, kiek reikia pasverti Na₂SO₄ ir koki vandens tūrį paimti, norint pagaminti 800 g 30 % koncentracijos tirpalo.

Sprendimas. Apskaičiuojama tirpinio (Na₂SO₄), kurio reikia 800 g tirpalo pagaminti, masė:

Proporcijų metodas

$$\begin{aligned} 30 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 &- 100 \text{ g tirpalo} \\ x \text{ g Na}_2\text{SO}_4 &- 800 \text{ g tirpalo} \\ x &= \frac{30 \cdot 800}{100} = 240 \text{ g} \end{aligned}$$

Formulių metodas

$$\begin{aligned} m(\text{tirpinio}) &= \frac{m(\text{tirpalo}) \cdot C_{\%}}{100\%} = \\ &= \frac{800 \cdot 30}{100} = 240 \text{ g} \end{aligned}$$

Tirpalui pagaminti reikalingo vandens masė $m_{\text{H}_2\text{O}} = 800 - 240 = 560 \text{ g}$.

Kadangi vandens tankis yra 1 g/cm³, tai $V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{560 \text{ g}}{1 \text{ g/cm}^3} = 560 \text{ cm}^3$ (ml).

2 pvz. Apskaičiuokite, kiek reikia pasverti K₂CO₃, norint pagaminti 0,6 litro 4,1 mol/l tirpalo.

Sprendimas. Kalio karbonato molinė masė $M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 39 + 12 + 3 \cdot 16 = 138 \text{ g/mol}$.

Proporcijų metodas

1 litrui 4,1 mol/l koncentracijos tirpalo pagaminti reikia:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol K}_2\text{CO}_3 &- 138 \text{ g} \\ 4,1 \text{ mol K}_2\text{CO}_3 &- x \text{ g} \\ x &= \frac{4,1 \cdot 138}{1} = 565,8 \text{ g K}_2\text{CO}_3. \end{aligned}$$

0,6 litrams 4,1 mol/l koncentracijos tirpalo pagaminti reikia:

$$\begin{aligned} 1 \text{ l tirpalo} &- 565,8 \text{ g K}_2\text{CO}_3 \\ 0,6 \text{ l tirpalo} &- x \text{ g K}_2\text{CO}_3 \\ x &= \frac{0,6 \cdot 565,8}{1} = 339,48 \text{ g K}_2\text{CO}_3. \end{aligned}$$

Formulių metodas

$$\begin{aligned} m &= C_M \cdot M \cdot V = \\ &= 4,1 \text{ mol/l} \cdot 138 \text{ g/mol} \cdot 0,6 \text{ l} = \\ &= 339,48 \text{ g K}_2\text{CO}_3. \end{aligned}$$

3 pvz. Apskaičiuokite 2,7 mol/l koncentracijos NaNO_3 tirpalo, kurio tankis 1,143 g/cm³, procentinę koncentraciją.

Sprendimas. Natrio nitrato molinė masė $M(\text{NaNO}_3) = 23 + 14 + 3 \cdot 16 = 85$ g/mol. Viename litre šio tirpalo yra 2,7 mol $\cdot$ 85 g/mol = 229,5 g tirpinio (NaNO_3).

Tirpalo masė $m = V \cdot d = 1000 \text{ ml} \cdot 1,143 \text{ g/ml} = 1143 \text{ g}$.

Apskaičiuojame tirpalo procentinę koncentraciją:

229,5 g NaNO_3 – 1143 g tirpalo

x g NaNO_3 – 100 g tirpalo

$$x = \frac{229,5 \cdot 100}{1143} = 20,1 \text{ g.}$$

Tirpalo procentinė koncentracija $C\% = 20,1 \%$.

4 pvz. Kokį tūrį 2,8 mol/l koncentracijos H_2SO_4 tirpalo galima pagaminti, praskiedus 900 ml 75 % H_2SO_4 tirpalo, kurio tankis 1,669 g/cm³?

Sprendimas. Apskaičiuojame pradinio tirpalo, kurio koncentracija yra 75 %, masę:

$$m = V \cdot d = 900 \text{ ml} \cdot 1,669 \text{ g/cm}^3 = 1502,1 \text{ g.}$$

Tirpinio (H_2SO_4) masė šiame tirpale yra:

75 g H_2SO_4 – 100 g tirpalo

x g H_2SO_4 – 1502,1 g tirpalo

$$x = \frac{75 \cdot 1502,1}{100} = 1126,6 \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Skiedžiant tirpalą, tirpinio masė nekinta, tai ir naujame tirpale bus 1126,6 g H_2SO_4 . Kadangi žinome naujo tirpalo molinę koncentraciją, tai ir tirpinio masę išreiškiame kiekio vienetais. Sieros (sulfato) rūgšties molinė masė $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16 = 98$ g/mol. Tirpinio kiekis yra:

1 mol H_2SO_4 – 98 g

x mol H_2SO_4 – 1126,6 g

$$x = \frac{1126,6}{98} = 11,5 \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Apskaičiuojame, kokį tūrį 2,8 mol/l H_2SO_4 tirpalo galima pagaminti iš 11,5 mol sulfato rūgšties:

2,8 mol H_2SO_4 – 1000 ml tirpalo

11,5 mol H_2SO_4 – x ml tirpalo

$$x = \frac{11,5 \cdot 1000}{2,8} = 4100 \text{ ml.}$$

5 pvz. Apskaičiuokite tirpalo, gauto įpylus 300 ml vandens į 1,2 litro 7 mol/l koncentracijos HNO_3 tirpalą, kurio tankis $1,221 \text{ g/cm}^3$, procentinę koncentraciją.

Apskaičiuojame grynos HNO_3 kiekį moliais ir gramais:

1 litras 7 mol/l tirpalo – 7 mol HNO_3

1,2 litro 7 mol/l tirpalo – x mol HNO_3

$$x = \frac{1,2 \cdot 7}{1} = 8,4 \text{ mol } \text{HNO}_3$$

Nitrato rūgšties molinė masė $M(\text{HNO}_3) = 1 + 14 + 3 \cdot 16 = 63 \text{ g/mol}$.

1 mol HNO_3 – 63 g

8,4 mol HNO_3 – x g

$$x = 8,4 \cdot 63 = 529,2 \text{ g}$$

Taigi, pirmajame tirpale yra 529,2 g HNO_3 . Tiek pat tirpinio bus ir antrajame tirpale.

Pirmojo tirpalo masė $m_1 = V \cdot d = 1200 \text{ ml} \cdot 1,221 \text{ g/ml} = 1465,2 \text{ g}$.

Antrojo tirpalo masė $m_2 = m_1 + m_{\text{H}_2\text{O}} = 1465,2 \text{ g} + 300 \text{ g} = 1765,2 \text{ g}$

(vandens tankis yra 1 g/cm^3 , tai $m_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}} = 300 \text{ g}$).

Apskaičiuojame antrojo (praskiesto) tirpalo procentinę koncentraciją:

529,2 g HNO_3 – 1765,2 g tirpalo

x g HNO_3 – 100 g tirpalo

$$x = \frac{529,2 \cdot 100}{1765,2} = 29,98 \text{ g} \approx 30 \text{ g}$$

Tirpalo procentinė koncentracija $C\% = 30 \%$.

6 pvz. 20,2 l vandenilio chlorido dujų (STP) buvo ištirpinta 450 ml 22 % druskos rūgšties tirpalo, kurio tankis $1,108 \text{ g/cm}^3$. Gautas tirpalas buvo praskiestas iki 2 l tūrio. Apskaičiuokite šio tirpalo molinę koncentraciją.

Sprendimas. Randame pradinio tirpalo masę $m_1 = V \cdot d = 450 \text{ ml} \cdot 1,108 \text{ g/cm}^3 = 498,6 \text{ g}$. Tirpinio pradiniam tirpale yra:

22 g HCl – 100 g tirpalo

x g HCl – 498,6 g tirpalo

$$x = \frac{22 \cdot 498,6}{100} = 109,7 \text{ g HCl}$$

Kadangi reikės skaičiuoti tirpalo molinę koncentraciją, apskaičiuojame, kiek molių tirpinio yra pradiniam tirpale. Druskos rūgšties molinė masė $M(\text{HCl}) = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ g/mol}$.

1 mol HCl – 36,5 g

x mol H_2SO_4 – 109,7 g

$$x = \frac{109,7}{36,5} = 3 \text{ mol HCl.}$$

Šiuo atveju tirpinio kiekis pasikeičia, kai ištirpinama 20,2 l vandenilio chlorido dujų. 1 mol dujų užima 22,4 l tūrį (STP). 1 mol HCl = 22,4 l = 36,5 g. Apskaičiuojame, kiek molių vandenilio chlorido dujų buvo ištirpinta:

$$1 \text{ mol HCl} - 22,4 \text{ l}$$

$$x \text{ mol HCl} - 20,2 \text{ l}$$

$$x = \frac{20,2}{22,4} = 0,9 \text{ mol HCl.}$$

Bendras tirpinio kiekis naujame tirpale yra $3 + 0,9 = 3,9 \text{ mol HCl}$.

Naujojo tirpalo tūris yra 2 l. Apskaičiuojame šio tirpalo molinę koncentraciją:

$$2 \text{ l tirpalo} - 3,9 \text{ mol HCl}$$

$$1 \text{ l tirpalo} - x \text{ mol HCl}$$

$$x = \frac{3,9}{2} = 1,95 \text{ mol HCl.}$$

HCl tirpalo molinė koncentracija $C_M = 1,95 \text{ mol/l}$.

7 pvz. Kiek $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ reikia ištirpinti vandenyje, norint pagaminti 1 litrą 2 % CuSO_4 tirpalo, kurio tankis $1,019 \text{ g/cm}^3$?

Sprendimas. Randame vario sulfato tirpalo masę:

$$m = V \cdot d = 1000 \text{ ml} \cdot 1,019 \text{ g/cm}^3 = 1019 \text{ g.}$$

Tirpinio šiame tirpale yra:

$$2 \text{ g CuSO}_4 - 100 \text{ g tirpalo}$$

$$x \text{ g HCl} - 1019 \text{ g tirpalo}$$

$$x = \frac{2 \cdot 1019}{100} = 20,38 \text{ g CuSO}_4.$$

Tirpalą gaminame ne iš CuSO_4 , o iš $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, todėl suskaičiuojame, kiek reikia vario sulfato pentahidrato. Tam reikia apskaičiuoti abiejų druskų molines mases: $M(\text{CuSO}_4) = 64 + 32 + 4 \cdot 16 = 160 \text{ g/mol}$,
 $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 160 + 5 \cdot (2 \cdot 1 + 16) = 250 \text{ g/mol}$.

Apskaičiuojame $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ masę:

$$160 \text{ g CuSO}_4 - 250 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

$$20,38 \text{ g CuSO}_4 - x \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

$$x = \frac{20,38 \cdot 250}{160} = 31,8 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O.}$$

8 pvz. Apskaičiuokite, kiek gramų magnio sureaguos su 250 ml 18 % HCl tirpalo, kurio tankis $1,088 \text{ g/cm}^3$. Kiek magnio chlorido druskos susidarys?

Sprendimas. Apskaičiuojame 18 % HCl tirpalo masę:

$$m = V \cdot d = 250 \text{ cm}^3 \cdot 1,088 \text{ g/cm}^3 = 272 \text{ g.}$$

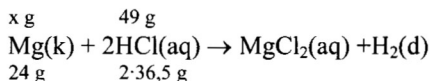
Tirpinio šiame tirpale yra:

18 g HCl – 100 g tirpalo

x g HCl – 272 g tirpalo

$$x = \frac{18 \cdot 272}{100} = 49 \text{ g HCl.}$$

Rašome vykstančios reakcijos bendrąją lygtį ir pagal ją apskaičiuojame, kiek magnio reaguoja su 49 g HCl ($M(\text{Mg}) = 24 \text{ g/mol}$); $M(\text{HCl}) = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ g/mol}$):

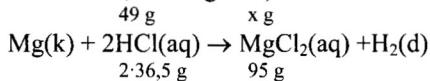


x g Mg – 49 g HCl

24 g Mg – 73 g HCl

$$x = \frac{24 \cdot 49}{73} = 16,1 \text{ g Mg.}$$

Analogiškai pagal reakcijos lygtį apskaičiuojame susidariusio magnio chlorido masę ($M(\text{MgCl}_2) = 24 + 2 \cdot 35,5 = 95 \text{ g/mol}$):



49 g HCl – x g MgCl₂

73 g HCl – 95 g MgCl₂

$$x = \frac{49 \cdot 95}{73} = 63,8 \text{ g MgCl}_2.$$

Taigi, sureaguoja 16,1 g magnio ir susidaro 63,8 g magnio chlorido.

Savikontrolės klausimai

1. Kiek gramų NaCl reikia ištirpinti 300 g vandens, kad gautas tirpalas būtų 25 % koncentracijos? Ats.: 100 g.

2. Kiek molių ir gramų K₂SO₄ yra ištirpę 5 litruose 2 mol/l tirpalo? Ats.: 10 mol; 1740 g.

3. Apskaičiuokite 7,8 mol/l koncentracijos KOH tirpalo, kurio tankis 1,32 g/cm³, procentinę ir 26 % MgSO₄ tirpalo, kurio tankis 1,296 g/cm³, molinę koncentracijas. Ats.: 33,1 %; 2,8 mol/l.

4. Kokio 30 % koncentracijos NaOH tirpalo (tankis $1,328 \text{ g/cm}^3$) tūrio reikia, norint pagaminti 4 litrus 0,9 mol/l koncentracijos natrio hidroksido tirpalo? Ats.: $361,4 \text{ cm}^3$.

5. Kokį tūrį 2,5 mol/l koncentracijos ZnCl_2 tirpalo galima pagaminti, praskiedus 1,5 litro 50 % koncentracijos cinko chlorido tirpalo, kurio tankis $1,568 \text{ g/cm}^3$? Ats.: $3,46 \text{ dm}^3$.

6. Sumaišyta 400 ml 77 % koncentracijos HNO_3 tirpalo, kurio tankis $1,441 \text{ g/cm}^3$, ir 800 ml vandens. Apskaičiuokite gauto vandeninio nitrato rūgšties tirpalo molinę koncentraciją. Ats.: 5,87 mol/l.

7. Kiek vandens reikia pripilti į 500 ml 10,3 mol/l koncentracijos H_2SO_4 tirpalo, kurio tankis $1,553 \text{ g/cm}^3$, norint pagaminti 45 % koncentracijos sulfato rūgšties tirpalą? Ats.: $345,1 \text{ g (cm}^3\text{)}$.

8. Praskiedus vandeniu 1,8 litro 91 % koncentracijos CH_3COOH tirpalo, kurio tankis $1,065 \text{ g/cm}^3$, pagaminta 3,4 litro naujo tirpalo. Apskaičiuokite gauto acto rūgšties tirpalo molinę koncentraciją. Ats.: 8,55 mol/l.

9. Sumaišyta 700 ml 24 % NaCl tirpalo, kurio tankis $1,18 \text{ g/cm}^3$, ir 1,5 litro 3 mol/l koncentracijos NaCl tirpalo, kurio tankis $1,116 \text{ g/cm}^3$, tirpalo. Apskaičiuokite gauto tirpalo procentinę ir molinę koncentracijas. Ats.: 18,46 %; 3,59 mol/l.

10. 1,5 litro CO_2 dujų (STP) ištirpinta 2 l vandens. Apskaičiuokite gauto tirpalo procentinę koncentraciją. Ats.: 0,15 %

4. Tirpalai

4.1. Neelektrolitų tirpalų savybės

Medžiagos, kurių tirpalai arba lydalai yra **nelaidūs** elektros srovei, vadinami **neelektrolitais**. Nelelektrolitų tirpalai nelaidūs elektros srovei, nes tirpinys juose yra tolygiai pasiskirstęs neutralių dalelių (molekulių, rečiau atomų) pavidalu. Tokie tirpalai yra: gliukozės, etanolio arba karbamido tirpalas vandenyje, sieros tirpalas etanolyje, naftaleno tirpalas benzene.

Labai praskiestuose neelektrolitų tirpaluose cheminė sąveika tarp tirpinio ir tirpiklio dalelių yra labai silpna, todėl praskiestų neelektrolitų tirpalų savybės labai artimos idealiųjų tirpalų savybėms. Idealiųjų tirpalų savybės lemia ne tirpinio cheminė prigimtis, bet bendra tirpinio dalelių koncentracija tirpale. Svarbiausios tirpalų savybės, kurios priklauso nuo tirpinio dalelių elgsenos bei jų koncentracijos tirpale, yra:

- tirpiklio sočiųjų garų slėgio sumažėjimas virš tirpalo (lyginant su gryno tirpiklio sočiųjų garų slėgiu);
- tirpalo virimo temperatūros padidėjimas (lyginant su gryno tirpiklio virimo temperatūra);
- tirpalo stingimo temperatūros sumažėjimas (lyginant su gryno tirpiklio stingimo temperatūra).

Tirpiklio sočiųjų garų slėgis virš tirpalo. Skysčių garavimas uždaram inde yra grįžtamasis procesas, nes dalis išgaravusio skysčio molekulių „grįžta“ į tirpalą, t.y. garai kondensuojasi. Tarp garavimo ir kondensacijos procesų nusistovi dinaminė pusiausvyra: kiek molekulių per tam tikrą laiko vienetą išgaruoja, tiek ir susikondensuoja. Nusistovėjus šiai pusiausvyrai, virš skysčio esantys garai vadinami sočiaisiais garais, o jų slėgis – sočiųjų garų slėgiu. Skystyje (tirpiklyje) ištirpinus nelakaus neelektrolito, dėl tirpiklio ir tirpinio dalelių tarpusavio sąveikos (solvatacijos), tirpiklio garavimo procesas sulėtėja. Todėl tirpiklio sočiųjų garų slėgis virš tirpalo sumažėja. Sočiųjų garų slėgis virš gryno tirpiklio p_0 ir jų slėgio virš tirpalo p skirtumas vadinamas tirpiklio sočiųjų garų slėgio sumažėjimu (depresija):

$$\Delta p = p_0 - p.$$

Šio dydžio priklausomybę nuo tirpalo koncentracijos nusako **pirmasis Raulio dėsnis**: *tirpiklio sočiųjų garų slėgio sumažėjimas virš neelektrolito tirpalo yra proporcingas tirpinio molinei daliai tirpale*. Tai išreiškiama tokia formule:

$$\Delta p = p_0 \cdot \frac{n}{n + N},$$

- čia p_0 – sočiųjų garų slėgis virš gryno tirpiklio (Pa);
 Δp – tirpiklio sočiųjų garų slėgio sumažėjimas virš neelektrolito tirpalo (Pa);
 n – tirpinio (neelektrolito) molekulių skaičius tirpale (mol);
 N – tirpiklio molekulių skaičius tirpale (mol).

Tirpalo virimo ir stingimo temperatūra. Skysčio virimo bei stingimo (užšalimo) temperatūros priklauso nuo išorinio slėgio. Skystis verda tokioje temperatūroje, kurioje jo sočiųjų garų slėgis tampa lygus išoriniam (pvz. atmosferos) slėgiui, o stingsta (užšąla) toje temperatūroje, kurioje skysčio sočiųjų garų slėgis tampa lygus jo sočiųjų garų slėgiui virš kietosios jo fazės. Kadangi dėl tirpiklio ir tirpinio dalelių tarpusavio sąveikos (solvatacijos) tirpiklio garavimas iš tirpalų yra sulėtėjęs, todėl nelakaus neelektrolito tirpalas **verda aukštesnėje, o stingsta žemesnėje** temperatūroje nei grynas tirpiklis. Tirpalo virimo t_{vir} , ir stingimo t_{st} , temperatūros apskaičiuojamos taip:

$$t_{\text{vir}} = t_{\text{vir. (tirpiklio)}} + \Delta t_{\text{vir.}}$$

$$t_{\text{st.}} = t_{\text{st. (tirpiklio)}} - \Delta t_{\text{st.}}$$

Neelektrolito tirpalo virimo temperatūros padidėjimas Δt_{vir} , bei stingimo temperatūros sumažėjimas Δt_{st} yra taip pat susiję su tirpalo koncentracija. Jų priklausomybę nusako **antrasis Raoulio dėsnis**: praskiesto neelektrolito tirpalo virimo temperatūros padidėjimas arba stingimo temperatūros sumažėjimas yra proporcingi tirpinio molialinei koncentracijai tirpale. Tai išreiškiama tokiomis formulėmis:

$$\Delta t_{\text{vir.}} = K_{\text{eb}} \cdot C_{\text{m}},$$

$$\Delta t_{\text{st.}} = K_{\text{kr}} \cdot C_{\text{m}},$$

- čia $\Delta t_{\text{vir.}}$ – tirpalo virimo temperatūros padidėjimas (K arba °C);
 $\Delta t_{\text{st.}}$ – tirpalo stingimo temperatūros sumažėjimas (K arba °C);
 K_{eb} – ebullioskopinė (lot. ebulliare – virti) tirpiklio konstanta (K·kg/mol);
 K_{kr} – krioskopinė (gr. kryos – šaltis) tirpiklio konstanta (K·kg/mol);

$$C_{\text{m}} = \frac{n}{m_{\text{tirpiklio}}} = \frac{m_{\text{tirpinio}}}{M \cdot m_{\text{tirpiklio}}} - \text{molialinė tirpalo koncentracija (mol/kg),}$$

- čia n – tirpinio kiekis (mol);
 m_{tirpinio} – tirpinio masė (g);
 M – tirpinio molinė masė (g/mol);
 $m_{\text{tirpiklio}}$ – tirpiklio masė (kg).

Ebullioskopinė ir krioskopinė konstantos yra kiekvienam tirpikliui būdingi dydžiai. Jos atitinkamai parodo tirpalo, paruošto ištirpinus vieną molį neelektrolito viename kilograme tirpiklio, virimo temperatūros padidėjimą ir

stingimo temperatūros sumažėjimą (lyginant su grynu tirpikliu). Vandens $K_{eb} = 0,52 \frac{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{mol}}$, o $K_{kr} = 1,86 \frac{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{mol}}$.

1 pvz. Apskaičiuokite 5 % koncentracijos gliukozės $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ vandeninio tirpalo stingimo ir virimo temperatūras.

Sprendimas. Skaičiuojame pagal antrą Raulio dėsnį:

$$\Delta t_{\text{vir.}} = K_{eb} \cdot C_m,$$

$$\Delta t_{\text{st.}} = K_{kr} \cdot C_m.$$

Apskaičiuojame C_m – tirpinio kiekį moliais 1 kg (1000 g) tirpiklio. Jei tirpalo procentinė koncentracija yra 5 %, tai 5 g gliukozės yra ištirpę 95 g vandens. Gliukozės $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ molinė masė $M = (6 \cdot 12 + 12 \cdot 1 + 6 \cdot 16) = 180 \text{ g/mol}$.

$$C_m = \frac{5 \text{ g}}{180 \text{ g/mol} \cdot 0,095 \text{ kg}} = 0,292 \text{ mol/kg}.$$

Apskaičiuojame tirpalo stingimo temperatūros pokytį (sumažėjimą) $\Delta t_{\text{st.}}$:

$$\Delta t_{\text{st.}} = K_{kr} \cdot C_m = 1,86 \frac{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{mol}} \cdot 0,292 \text{ mol/kg} = 0,543 ^\circ\text{C},$$

nes Kelvino ir Celsijaus temperatūrų skalių padalos vertės yra vienodos.

Kadangi esant standartiniam slėgiui vanduo stingsta (užšąla) esant $0 ^\circ\text{C}$ temperatūrai, tai 5 % koncentracijos vandeninis gliukozės tirpalas stings:

$$t_{\text{st.}} = 0 - \Delta t_{\text{st.}} = 0 - 0,543 = -0,543 ^\circ\text{C}.$$

Tirpalo virimo temperatūros pokytis (padidėjimas) $\Delta t_{\text{vir.}}$ randamas:

$$\Delta t_{\text{vir.}} = K_{eb} \cdot C_m = 0,52 \frac{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{mol}} \cdot 0,292 \text{ mol/kg} = 0,152 ^\circ\text{C}.$$

Kadangi esant standartiniam slėgiui vanduo verda esant $100 ^\circ\text{C}$ temperatūrai, tai 5 % koncentracijos vandeninis gliukozės tirpalas virs:

$$t_{\text{vir.}} = 100 + \Delta t_v = 100 + 0,152 = 100,152 ^\circ\text{C}.$$

2 pvz. Tirpalas, pagamintas iš 10 g glicerolio ir 700 g vandens, stingsta esant $-0,289 ^\circ\text{C}$ temperatūrai. Apskaičiuokite glicerolio molinę masę.

Sprendimas. Kadangi esant standartiniam slėgiui vanduo stingsta $0 ^\circ\text{C}$ temperatūroje, tai pagaminto glicerolio tirpalo stingimo temperatūros pokytis (sumažėjimas) yra:

$$\Delta t_{\text{st.}} = 0 - (-0,289) = 0,289 ^\circ\text{C}.$$

Remiantis antruoju Raulio dėsniu randame glicerolio tirpalo molialinę koncentraciją C_m :

$$C_m = \frac{\Delta t_{st.}}{K_{kr.}} = \frac{0,289 \text{ } ^\circ\text{C}}{1,86 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}} = 0,155 \text{ mol/kg.}$$

Iš molialinės koncentracijos skaičiavimo formulės apskaičiuojame glicerolio molinę masę $M_{\text{glicerolio}}$:

$$M_{\text{glicerolio}} = \frac{m_{\text{glicerolio}}}{C_m \cdot m_{\text{vandens}}} = \frac{10 \text{ g}}{0,155 \text{ mol/kg} \cdot 0,700 \text{ kg}} = 92 \text{ g/mol.}$$

3 pvz. Apskaičiuokite karbamido $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ vandeninio tirpalo procentinę koncentraciją, jei šis tirpalas stingsta esant $-0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ temperatūrai.

Sprendimas. Kadangi esant standartiniam slėgiui vanduo stingsta (užšąla) esant $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ temperatūrai, tai nežinomos koncentracijos karbamido tirpalo stingimo temperatūros pokytis (sumažėjimas) yra:

$$\Delta t_{st} = 0 - (-0,5) = 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Karbamido molinė masė $M((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 2 \cdot (14+2) + 12 + 16 = 60 \text{ g/mol.}$

Remiantis antruoju Raulio dėsniu apskaičiuojame karbamido tirpalo molialinę koncentraciją C_m :

$$C_m = \frac{\Delta t_{st.}}{K_{kr.}} = \frac{0,5 \text{ } ^\circ\text{C}}{1,86 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}} = 0,269 \text{ mol/kg.}$$

Iš molialinės koncentracijos skaičiavimo formulės apskaičiuojame karbamido masę, tenkančią pvz. 1 kg (1000 g) vandens (tirpiklio).

$$m_{\text{karbamido}} = C_m \cdot M_{\text{karbamido}} \cdot m_{\text{vandens}} = 0,269 \text{ mol/kg} \cdot 60 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ kg} = 16,14 \text{ g.}$$

Bendra karbamido tirpalo masė yra $1000 \text{ g} + 16,14 \text{ g} = 1016,14 \text{ g}$. Kadangi procentinė koncentracija reiškia, kiek gramų tirpinio yra ištirpę 100 g tirpalo, tai karbamido tirpalo procentinė koncentracija apskaičiuojama taip:

$$1016,14 \text{ g tirpalo} - 16,14 \text{ g karbamido}$$

$$100 \text{ g tirpalo} - x \text{ g karbamido}$$

$$x = 1,59 \text{ g.}$$

Todėl karbamido vandeninio tirpalo procentinė koncentracija $C\% = 1,59 \text{ } \%$.

Savikontrolės klausimai

1. Tirpalas, sudarytas iš 1,024 g neelektrolito ir 200 g benzeno C_6H_6 , stingsta esant $5,296 \text{ } ^\circ\text{C}$ temperatūrai. Benzenas stingsta esant $5,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ temperatūrai. Benzeno krioskopinė konstanta $K_{kr} = 5,1 \frac{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{mol}}$. Apskaičiuokite benzene ištirpintos medžiagos molinę masę. Ats.: 128 g/mol.

2. Apskaičiuokite sacharozės (cukraus) $C_{12}H_{22}O_{11}$ tirpalo procentinę koncentraciją, jei šio tirpalo stingimo temperatūra lygi $-0,885\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ats.: 14 %.

3. Tirpalas, sudarytas iš 9,12 g kamparo $C_{10}H_{16}O$ ir 300 g benzeno, verda esant $80,714\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai. Benzenas verda esant $80,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai.

Apskaičiuokite benzeno ebullioskopinę konstantą. Ats.: $2,57 \frac{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}}{\text{mol}}$.

4. Apskaičiuokite neelektrolito molinę masę, jei žinoma, kad tirpalas, sudarytas iš 9,4 g šios medžiagos ir 150 g vandens, verda esant $100,22\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai. Ats.: 148 g/mol.

5. Acto (etano) rūgšties stingimo temperatūra $16,65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Apskaičiuokite acto (etano) rūgšties CH_3COOH krioskopinę konstantą, jei tirpalo, sudaryto iš 250 g acto (etano) rūgšties ir 10 g joje ištirpinto antraceno $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, stingimo temperatūra $15,774\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ats.: $3,9 \frac{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}}{\text{mol}}$.

6. Vandeninis gliukozės $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ tirpalas verda esant $100,85\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai. Apskaičiuokite šio tirpalo stingimo temperatūrą. Ats.: $-3,04\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7. Kiek gramų fenolio $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ reikia ištirpinti 50 g benzeno, kad tirpalo stingimo temperatūra būtų $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ žemesnė nei benzeno stingimo temperatūra?

Benzeno krioskopinė konstanta $K_{kr} = 5,1 \frac{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}}{\text{mol}}$. Ats.: 1,85 g.

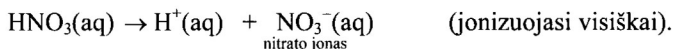
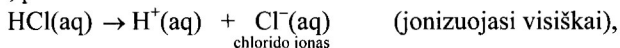
8. 0,46 g nelakaus neelektrolito ištirpinus 25 g vandens, stingimo temperatūra sumažėjo $0,372\text{ }^{\circ}\text{C}$. Apskaičiuokite to paties tirpalo virimo temperatūros padidėjimą ir ištirpintos medžiagos molinę masę. Ats.: $0,104\text{ }^{\circ}\text{C}$; 92 g/mol.

4.2. Elektrolitų disociacija/ionizacija

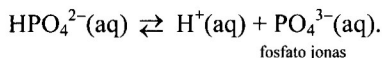
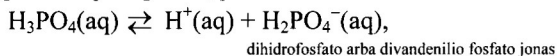
Medžiagos, kurių tirpalai arba lydalai yra **laidūs** elektros srovei, vadinami **elektrolitais**. Elektrolitais yra rūgštys, hidroksidai (bazės), druskos ir oksidai (pastarųjų tik lydalai yra laidūs elektrai). Tirpinant tokias medžiagas vandenyje ar kituose poliniuose tirpikliuose (pvz., alkoholiuose, toluene), jų molekulės arba joniniai kristalai, sąveikaudami su tirpiklio molekulėmis, atitinkamai jonizuojasi arba disocijuoja, t.y. skyla į elektrinį krūvį turinčias ir laisvai elektriniame lauke judėti galinčias daleles: teigiamuosius jonus – katijonus ir neigiamuosius jonus – anijonus. Jonai tirpaluose yra apsupami tirpiklio molekulių ir virsta solvatuotais jonais, o kai tirpiklis yra vanduo – hidratuotais jonais. Lydant jonines medžiagas aukštoje temperatūroje suyra joniniai ryšiai ir taip susidaro laisvai elektriniame lauke judėti galintys jonai. Bendrai tokių medžiagų skilimo į jonus procesas yra vadinamas **elektrolitų**

disociacija. Disociacijos (jonizacijos) procesas yra grįžtamasis, todėl, esant pastoviai temperatūrai, nusistovi elektrolito disociacijos (jonizacijos) pusiausvyra, t.y. kiek per tą patį laiką tarpą neutralių elektrolito dalelių suskyla (disocijuoja) į teigiamuosius ir neigiamuosius jonus, tiek pat neutralių dalelių susidaro jungiantis (asocijuojantis) šiems jonams.

Rūgštys vandeniniuose tirpaluose jonizuojasi sudarydamos hidratuotus vandenilio jonus $H^+(aq)$ (hidratuoto vandenilio jonus $H^+(aq)$ dar vadinamus oksonio jonais ir žymimus $H^+ \cdot H_2O$ arba H_3O^+) ir atitinkamos rūgšties liekanos jonus, pvz.:

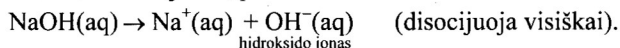


Rūgštys, turinčios daugiau kaip vieną vandenilio joną, jonizuojasi palaipsniui – pakopomis, pvz.:

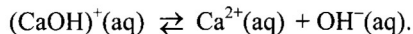


Aktyviausiai vyksta pirmoji jonizacijos pakopa, antroji pakopa vyksta silpniau, o trečioji – silpniausiai.

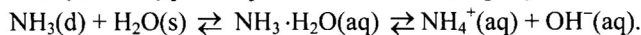
Hidroksidai vandeniniuose tirpaluose disocijuodami sudaro hidratuotus metalo ir hidroksido jonus, pvz.:



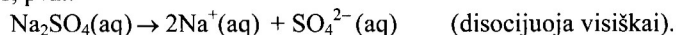
Hidroksidai, turintys daugiau kaip vieną hidroksido joną, disocijuoja taip pat palaipsniui – pakopomis, pvz.:



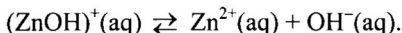
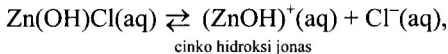
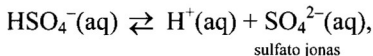
Amoniakos dujos NH_3 labai gerai tirpsta vandenyje sudarydamos amoniakinį vandenį, jonizuojasi ir sudaro bazinį tirpalą:



Neutraliosios druskos disocijuoja iš karto į metalo ir rūgšties liekanos jonus, pvz.:



Rūgššiosios ir bazinės druskos disocijuoja palaipsniui – stadijomis, pvz.:

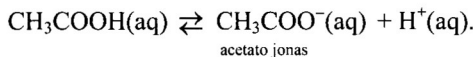


Elektrolitų disociaciją kiekybiškai apibūdinama **disociacijos (jonizacijos) laipsniu α** . Jis parodo, kuri dalis iš visų ištirpinto elektrolito dalelių ($n_{\text{visų}}$) yra disocijavusi (suskilusi) į jonus ($n_{\text{disocijavusių}}$):

$$\alpha = \frac{n_{\text{disocijavusių}}}{n_{\text{visų}}}.$$

Elektrolito disociacijos laipsnis α yra nustatomas bandymais ir reiškiamas vieneto dalimis ($0 \leq \alpha \leq 1$) arba procentais ($0 \% \leq \alpha \leq 100\%$). Elektrolitai, kurių disociacijos (jonizacijos) laipsnis tirpale $\alpha \geq 30\%$, vadinami **stipriaisiais elektrolitais**. Stiprių elektrolitų disociacijos laipsnis vadinamas tariamuoju, nes kiekvienas jonas tokiame tirpale yra apsuptas priešingo krūvio jonų, kurie traukia vienas kitą. Dėl šios traukos kai kurie jonai priartėja vienas prie kito taip, kad sudaro jonų poras, kurios elgiasi kaip atskiros molekulės, nors iš tikrųjų tokios nėra. Elektrolitai, kurių disociacijos (jonizacijos) laipsnis tirpaluose $\alpha < 30\%$, vadinami **silpnaisiais elektrolitais**. Elektrolitų disociacijos laipsniai pateikti priede (1 lentelė).

Disociacijos laipsnio α vertė priklauso nuo elektrolito ir tirpiklio cheminių savybių, elektrolito koncentracijos, temperatūros bei nuo to, ar yra vienvardžių (tokių pačių) jonų. Keliant temperatūrą bei skiedžiant tirpalą disociacijos laipsnis α didėja, o elektrolito tirpale padidinus vienvardžių jonų koncentraciją – disociacijos laipsnis α mažėja. Pavyzdžiui, 0,1 mol/l acto (etano) rūgštis, kuri yra silpnasis elektrolitas ($\alpha \sim 1,3 \%$), vandenyje disocijuoja taip:



Į šios rūgšties tirpalą pridėjus vienvardį joną turinčio elektrolito, pvz., natrio acetato CH_3COONa , kuris yra stiprusis elektrolitas ($\alpha > 30 \%$) ir gerai disocijuoja į jonus, bendrame tirpale padidėja acetato jonų koncentracija:



Dėl to acto rūgšties disociacijos pusiausvyra pasislenka į kairę – į nedisocijavusių acto rūgšties molekulių susidarymo pusę ir acto rūgšties disociacijos laipsnis sumažėja ($\alpha < 1,3\%$).

Norint apskaičiuoti bet kurios rūšies jonų koncentraciją žinomos koncentracijos bei disociacijos (jonizacijos) laipsnio elektrolito tirpale, taikoma ši formulė:

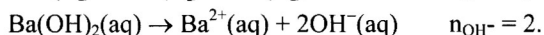
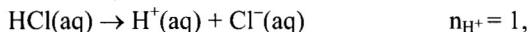
$$C_j = C_M \cdot \alpha \cdot n_j.$$

čia C_j – vienos rūšies jonų molinė koncentracija tirpale, mol/l;

C_M – elektrolito tirpalo molinė koncentracija, mol/l;

α – elektrolito disociacijos laipsnis, vieneto dalimis;

n_j – vienos rūšies jonų skaičius, susidarantis sklyant (disocijuojant ar jonizuojant) vienai elektrolito molekulei, pvz.:



4.3. Elektrolitų tirpalų savybės

Skaičiuojant tirpiklio sočiųjų garų slėgio sumažėjimą virš elektrolito tirpalo ar elektrolito tirpalo virimo temperatūros padidėjimą bei stingimo temperatūros sumažėjimą taip pat taikomi pirmasis ir antrasis Raulio dėsniai. Tačiau juos taikant atsižvelgiama į tai, kad dėl elektrolitų polinių molekulių jonizacijos arba joninių junginių (joninių kristalų) disociacijos ($0 < \alpha \leq 1$) bendras dalelių skaičius elektrolitų tirpaluose tirpimo proceso metu padidėja. Šis padidėjimas yra išreiškiamas izotoniniu arba van't Hoff'o koeficientu i . Elektrolitų tirpalams visada $i > 1$.

Tirpiklio sočiųjų garų slėgis virš elektrolito tirpalo.

Taikant **pirmąjį Raulio dėsnį** skaičiuojamas tirpiklio sočiųjų garų slėgio sumažėjimas virš elektrolito tirpalo bus i kartų didesnis, nei virš tokios pat koncentracijos neelektrolito tirpalo:

$$\Delta p = i \cdot p_o \cdot \frac{n}{n + N}$$

čia p_o – sočiųjų garų slėgis virš gryno tirpiklio, Pa;

Δp – tirpiklio sočiųjų garų slėgio sumažėjimas virš tirpalo, Pa;

n – tirpinio molekulių skaičius tirpale, mol;

N – tirpiklio molekulių skaičius tirpale, mol;

i – izotoninis arba van't Hoff'o koeficientas.

Elektrolito tirpalo virimo ir stingimo (užšalimo) temperatūra.

Elektrolitų tirpalai dėl tirpiklio ir tirpinio dalelių (disocijavusių ir nedisocijavusių) tarpusavio sąveikos (solvatacijos) taip pat kaip ir neelektrolitų

tirpalai **verda aukštesnėje**, o **stingsta žemesnėje** temperatūroje nei grynas tirpiklis. Elektrolito tirpalo virimo $t_{\text{vir. (tirpalo)}}$ ir stingimo $t_{\text{st. (tirpalo)}}$ temperatūros apskaičiuojamos taip pat, kaip ir neelektrolitų (žr. 36 psl.):

$$t_{\text{vir. (tirpalo)}} = t_{\text{vir. (tirpiklio)}} + \Delta t_{\text{vir.}}$$

$$t_{\text{st. (tirpalo)}} = t_{\text{st. (tirpiklio)}} - \Delta t_{\text{st.}}$$

Kadangi elektrolito tirpalo virimo temperatūros padidėjimas $\Delta t_{\text{vir.}}$ bei stingimo temperatūros sumažėjimas $\Delta t_{\text{st.}}$ yra proporcingi bendrai nedisocijavusių dalelių bei po disociacijos susidariusių jonų koncentracijai tirpale. Dėl to, taikant **antrąjį Raulio dėsnį**, elektrolitų tirpalams apskaičiuojami šie dydžiai bus i kartų didesni, nei tokios pat koncentracijos neelektrolito tirpalo:

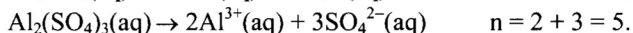
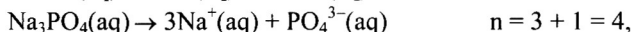
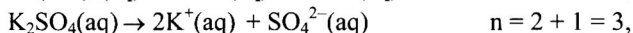
$$\Delta t_{\text{vir.}} = i \cdot K_{\text{eb}} \cdot C_{\text{m}},$$

$$\Delta t_{\text{st.}} = i \cdot K_{\text{kr}} \cdot C_{\text{m}}.$$

Izotoninis koeficientas i priklauso nuo to, kuri dalis iš visų ištirpinto elektrolito dalelių yra suskilusi į jonus, t.y. nuo elektrolito disociacijos/jonizacijos laipsnio α , bei nuo maksimalaus jonų skaičiaus n_j , kuris gali susidaryti iš vienos tirpinio polinės molekulės ar joninio junginio formulinio vieneto (*formuliniu vienetu vadinama sąlyginė arba reali struktūrinė dalelė, kurios sudėtis atspindi viso joninio junginio (joninio kristalo) sudėtį, pvz. NaCl, Ba(OH)₂ ir pan.*). Disociacijos/jonizacijos laipsnio α , izotoninio koeficiento i bei maksimalaus disociacijos/jonizacijos metu susidarančių jonų skaičius n tarpusavio sąryšis išreiškiamas tokia formule:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad \text{arba} \quad i = \alpha \cdot (n - 1) + 1.$$

Maksimalus jonų skaičius n , kuris gali susidaryti disociacijos/jonizacijos metu iš vienos elektrolito polinės molekulės ar formulinio vieneto (joninių kristalų atveju), randamas nagrinėjant konkrečių elektrolitų disociacijos (jonizacijos) lygtis, pvz.:



Aukščiau pateiktos formulės gali būti naudojamos skaičiuojant neelektrolitų tirpalų virimo bei stingimo temperatūrų pokyčius bei sočiųjų garų sumažėjimą. Kadangi neelektrolitai nedisocijuoja į jonus ($n = 0$, $\alpha = 0$), tai neelektrolitų tirpalams apskaičiuotas izotoninis koeficientas:

$$i = \alpha \cdot (n - 1) + 1 = 0 \cdot (0 - 1) + 1 = 1.$$

1 pvz. Apskaičiuokite tirpalo, sudaryto iš 0,5 mol CH_3COONa ir 125 g vandens, virimo temperatūrą. Natrio acetato tariamasis disociacijos laipsnis

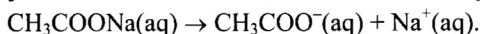
$$\alpha = 79 \%. \text{ Vandens } K_{\text{eb}} = 0,52 \frac{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{mol}}.$$

Sprendimas. Kadangi natrio acetatas yra elektrolitas, skaičiuojamas jo tirpalo izotoninis koeficientą:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \Rightarrow i-1 = \alpha (n-1) \Rightarrow i = \alpha (n-1) + 1$$

$$i = 0,79 \cdot (2-1) + 1 = 1,79,$$

čia $n = 2$, nes disocijavus vienam moliui CH_3COONa susidaro 2 jonai:



Apskaičiuojame natrio acetato tirpalo molialinę koncentraciją:

$$C_m = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,5 \text{ mol}}{0,125 \text{ kg}} = 4 \text{ mol/kg}.$$

Tirpalo virimo temperatūros padidėjimą apskaičiuojame pagal antrąjį Raulio dėsnį:

$$\Delta t_{\text{vir.}} = i \cdot K_{\text{eb}} \cdot C_m = 1,79 \cdot 0,52 \frac{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{mol}} \cdot 4 \text{ mol/kg} = 3,723 ^\circ\text{C}.$$

Kadangi esant standartiniam slėgiui vanduo verda esant $100 ^\circ\text{C}$ temperatūrai, tai nagrinėjamo natrio acetato tirpalo virimo temperatūra bus:

$$t_{\text{vir.}} = 100 ^\circ\text{C} + 3,723 ^\circ\text{C} = 103,723 ^\circ\text{C}.$$

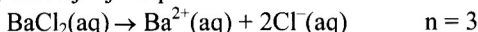
2 pvz. Tirpalas, sudarytas iš 5,1 g BaCl_2 ir 170 g vandens, stingsta esant $-0,697 ^\circ\text{C}$ temperatūrai. Apskaičiuokite BaCl_2 tariamąjį disociacijos laipsnį tirpale. Vandens krioskopinė konstanta $K_{\text{kr.}} = 1,86 \frac{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{mol}}.$

$$\text{tirpale. Vandens krioskopinė konstanta } K_{\text{kr.}} = 1,86 \frac{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{mol}}.$$

Sprendimas. Apskaičiuojame BaCl_2 tariamąjį disociacijos laipsnį tirpale:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}.$$

Tirpale BaCl_2 disocijuoja taip:



Izotoninį koeficientą i apskaičiuojame taikant antrąjį Raulio dėsnį:

$$\Delta t_{\text{st.}} = i \cdot K_{\text{kr.}} \cdot C_m \quad \text{iš čia} \quad i = \frac{\Delta t_{\text{st.}}}{K_{\text{kr.}} \cdot C_m}.$$

Apskaičiuojame BaCl_2 tirpalo stingimo temperatūros sumažėjimas $\Delta t_{\text{st.}}$:

$$\Delta t_{\text{st.}} = t_{\text{st. (vandens)}} - t_{\text{st. (tirpalo)}} = 0^{\circ}\text{C} - (-0,697^{\circ}\text{C}) = 0,697^{\circ}\text{C}.$$

Apskaičiuojame BaCl_2 tirpalo molialinę koncentraciją C_m :

$$C_m = \frac{m_{\text{BaCl}_2}}{M_{\text{BaCl}_2} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5,1 \text{ g}}{208 \text{ g/mol} \cdot 0,170 \text{ kg}} = 0,144 \text{ mol/kg},$$

čia BaCl_2 molinė masė $M(\text{BaCl}_2) = 137 + 2 \cdot 35,5 = 208 \text{ g/mol}$.

$$\text{Taigi, } i = \frac{\Delta t_{\text{st.}}}{K_{\text{kr.}} \cdot C_m} = \frac{0,679^{\circ}\text{C}}{1,86 \frac{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}}{\text{mol}} \cdot 0,144 \text{ mol/kg}} = 2,54$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{2,54 - 1}{3 - 1} = 0,77 \text{ arba } 77 \%.$$

3 pvz. Kiek gramų Na_2CO_3 reikia ištirpinti 250 g vandens, kad tirpalo virimo temperatūra būtų $0,44^{\circ}\text{C}$ aukštesnė nei vandens virimo temperatūra? Natrio karbonato tariamasis disociacijos laipsnis $\alpha = 90\%$. Vandens ebulioskopinė konstanta $0,52 \frac{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}}{\text{mol}}$.

Sprendimas. Skaičiuojame taikydami antrąjį Raulio dėsnį:

$$\Delta t_{\text{vir}} = i \cdot K_{\text{eb}} \cdot \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\Delta t_{\text{vir}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{i \cdot K_{\text{eb}}}$$

$$\Delta t_{\text{vir}} = 0,44^{\circ}\text{C};$$

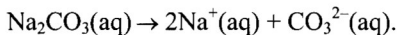
$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16 = 106 \text{ g/mol};$$

Tirpalo izotoninis koeficientas i :

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \Rightarrow i - 1 = \alpha \cdot (n - 1) \Rightarrow i = \alpha \cdot (n - 1) + 1 \Rightarrow$$

$$i = 0,90 \cdot (3 - 1) + 1 = 2,80,$$

čia $n = 3$, nes disociavus vienam formuliniam vienetui Na_2CO_3 susidaro 3 jonai:



$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\Delta t_{\text{vir}} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{i \cdot K_{\text{eb}}} = \frac{0,44^{\circ}\text{C} \cdot 106 \text{ g/mol} \cdot 0,250 \text{ kg}}{2,8 \cdot 0,52 \frac{^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}} = 8 \text{ g}.$$

Savikontrolės klausimai

1. Apskaičiuokite tirpalo, sudaryto iš 12 g Na_2SO_4 ir 180 g vandens, virimo temperatūrą. Na_2SO_4 tariamasis disociacijos laipsnis tirpale 80 %. Ats.: $-2,27^\circ\text{C}$.

2. Kiek gramų KCl reikia ištirpinti 50 g vandens, kad gauto tirpalo stingimo temperatūra būtų -4°C ? KCl tariamasis disociacijos laipsnis tirpale 85 %. Ats.: 4,33 g.

3. 10 % koncentracijos AlCl_3 vandeninio tirpalo virimo temperatūra yra $101,224^\circ\text{C}$. Apskaičiuokite tirpalo izotoninį koeficientą i ir AlCl_3 tariamąjį disociacijos laipsnį α . Ats.: $i = 2,828$; $\alpha = 0,609$.

4. Apskaičiuokite tirpalo, sudaryto iš 0,2 mol KOH ir 400 ml vandens, stingimo temperatūrą. KOH tariamasis disociacijos laipsnis tirpale 90 %. Ats.: $-1,767^\circ\text{C}$.

5. Kiek gramų Na_3PO_4 reikia ištirpinti 2 lituose vandens, kad tirpalo stingimo temperatūra būtų 3°C mažesnė nei vandens stingimo temperatūra? Na_3PO_4 tariamasis disociacijos laipsnis tirpale 66 %. Ats.: 177,5 g.

7. Tirpalo, sudaryto iš 8 g nelakaus elektrolito ir 200 g vandens, virimo temperatūra yra $100,548^\circ\text{C}$. Apskaičiuokite tirpinio molinę masę, jei tirpalo izotoninis koeficientas 1,66. Ats.: 63 g/mol.

8. Apskaičiuokite elektrolito vandeninio tirpalo molialinę koncentraciją, jei tirpalo stingimo temperatūra yra $-4,52^\circ\text{C}$, o izotoninis koeficientas 2,7. Ats.: 0,9 mol/kg.

9. Kokioje masėje vandens reikia ištirpinti 100 g FeCl_2 , kad gauto tirpalo virimo temperatūra būtų $1,51^\circ\text{C}$ aukštesnė nei vandens virimo temperatūra? FeCl_2 tariamasis disociacijos laipsnis tirpale 0,71. Ats.: 656 g.

10. Apskaičiuokite $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ vandeninio tirpalo procentinę koncentraciją, jei šio tirpalo virimo temperatūra yra $100,72^\circ\text{C}$. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ disociacijos laipsnis tirpale yra 68 %. Ats.: 8 %.

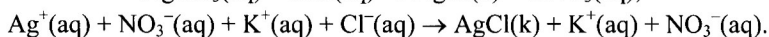
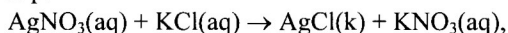
4.4. Jonų mainų reakcijos elektrolitų tirpaluose

Jonų mainų reakcijos elektrolitų tirpaluose vyksta tarp jonų. Sumaišius du skirtingus elektrolitų tirpalus, juose esantys jonai tarpusavyje reaguoja tuomet, kai:

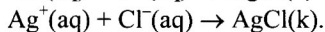
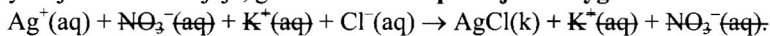
- 1) susidaro arba reaguoja (ištirpsta) mažai tirpus junginys;
- 2) susidaro arba reaguoja (ištirpsta) dujinė medžiaga (pvz. SO_2 , H_2S , CO_2 , NH_3);
- 3) susidaro arba reaguoja silpnasis elektrolitas ($\alpha < 30\%$);

- 4) reaguoja arba susidaro kompleksinį joną turintis junginys (pvz. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$).

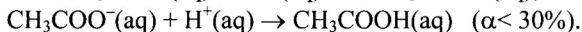
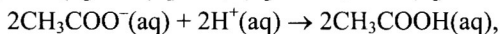
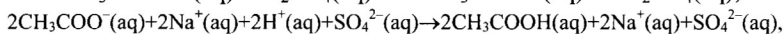
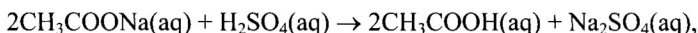
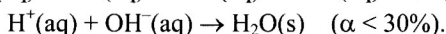
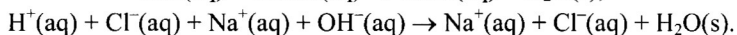
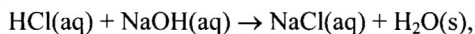
Jonų mainų reakcijų metu reaguojančiųjų elektrolitų jonų valentingumas nekinta. Jonų mainų reakcijos yra aprašomos bendrosiomis (molekulinėmis) ir joninėmis lygtimis. Rašant jonines lygtis silpnieji elektrolitai ($\alpha < 30\%$), mažai tirpios medžiagos (žr. tirpumo lentelę 111 psl.) bei dujinės medžiagos neskaidomos į jonus. Stiprieji elektrolitai užrašomi išskaidyti į jonus. Kairėje lygties pusėje esančių jonų elektrinių krūvių suma turi būti lygi dešinėje lygties pusėje esančių jonų krūvių sumai. Pvz., sidabro nitrato ir kalio chlorido tirpalų jonų mainų reakcijos **bendroji (molekulinė)** ir **nesutrumpinta joninė** lygtys užrašomos taip:



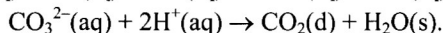
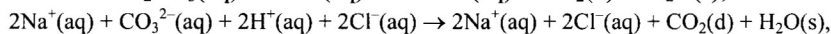
Suprastinus joninės lygties abiejų pusių vienodus jonus, t.y. jonus, nedalyvaujančius reakcijoje, gaunama **sutrumpinta joninė lygtis**:



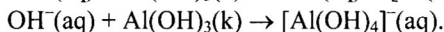
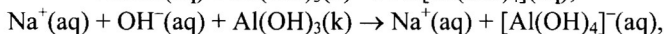
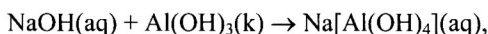
Rašant jonines lygtis vanduo ir kiti silpnieji elektrolitai taip pat neskaidomi į jonus:



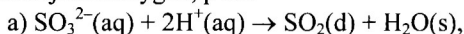
Dujų susidarymo bendroji (molekulinė) ir joninė lygtys:

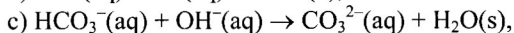
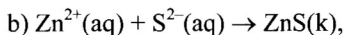


Kompleksinį joną turinčio junginio susidarymo bendroji (molekulinė) ir joninė lygtys:

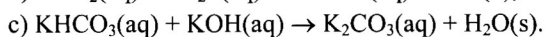
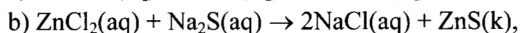
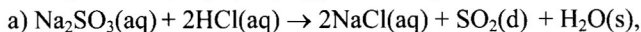


Jei reikia parašyti reakcijų bendrąsias (molekulines) lygtis, atitinkančias pateiktas jonines lygtis, pvz.:





parenkami stiprūs tirpūs elektrolitai, kurie disocijuodami vandenyje sudarytų nurodytus jonus ir kurie reaguodami sudarytų atitinkamus reakcijos produktus (nuosėdas, dujas, silpnąjį elektrolitą). Pvz.:

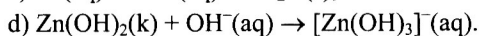
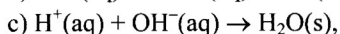
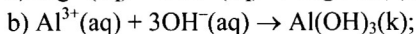
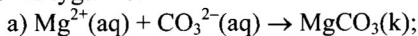


Savikontrolės klausimai

1. Parašykite bendrąsias ir jonines reakcijų lygtis, reaguojant šioms cheminėms medžiagoms: a) $\text{KHCO}_3(\text{aq})$ ir $\text{HNO}_3(\text{aq})$; b) $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{aq})$ ir $\text{HCl}(\text{aq})$; c) $\text{BaCl}_2(\text{aq})$ ir $\text{MgSO}_4(\text{aq})$; d) $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{k})$ ir $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$.

2. Parašykite bendrąsias ir jonines reakcijų lygtis, reaguojant šioms cheminėms medžiagoms: a) $\text{K}_2\text{S}(\text{aq})$ ir $\text{HCl}(\text{aq})$; b) $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ ir $(\text{NH}_4)_2\text{S}(\text{aq})$; c) $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{k})$ ir $\text{KOH}(\text{aq})$; d) $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{aq})$ ir $\text{HNO}_3(\text{aq})$.

3. Parašykite po tris bendrąsias reakcijų lygtis, kurios būtų išreiškiamos šiomis joninėmis lygtimis:

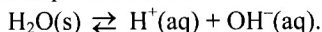


4. Kurios iš šių cheminių medžiagų – $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{k})$; $\text{NaOH}(\text{aq})$; $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ – reaguos su vandeniniu kalio šarmo tirpalu? Parašykite šių reakcijų bendrąsias ir jonines lygtis.

5. Parašykite bendrąsias ir jonines reakcijų lygtis, reaguojant šioms cheminėms medžiagoms: a) $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ ir $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$; b) $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{k})$ ir $\text{NaOH}(\text{aq})$; c) $\text{MgCl}_2(\text{aq})$ ir $\text{AgNO}_3(\text{aq})$; d) $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{k})$ ir $\text{HCl}(\text{aq})$.

4.5. Vandens elektrolitinė disociacija. Vandens jonų koncentracijų sandauga

Grynas vanduo – labai blogas elektros laidininkas, nes jis labai silpnai disocijuoja į jonus, todėl yra silpnasis elektrolitas:



Vandens disociacija yra grįžtamasis procesas; jo disociacijos konstanta:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]},$$

čia $[H^+]$ ir $[OH^-]$ – vandenilio ir hidroksido jonų pusiausvirosios koncentracijos, mol/l;

$[H_2O]$ – nedisocijavusių vandens molekulių pusiausviroji koncentracija, mol/l.

Vandens disociacija yra endoterminis procesas, todėl didinant temperatūrą, disociacijos pusiausvyra pasislenka į dešinę ir disociacijos konstanta didėja. Elektros laidumo matavimais nustatyta, kad esant 298 K (25 °C) temperatūrai, vandens disociacijos konstantos vertė yra labai maža $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$ mol/l. Kadangi vanduo taip silpnai disocijuoja, disocijavusių vandens molekulių koncentracija jame yra gerokai mažesnė už nedisocijavusių. Ši nedisocijavusių vandens molekulių koncentracija laikoma pastoviu dydžiu ir apskaičiuojama padalinus vieno litro vandens masę, t.y. 1000 g/l, iš jo molinės masės:

$$[H_2O] = 1000 \text{ g/l} : 18 \text{ g/mol} = 55,56 \text{ mol/l}.$$

Įstačius šias vertes į disociacijos konstantos lygtį, gauname:

$$1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{55,56 \text{ mol/l}}$$

$$\text{arba } [H^+] \cdot [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l} \cdot 55,56 \text{ mol/l} = 10^{-14} (\text{mol/l})^2.$$

Gautasis dydis vadinamas **vandens jonų koncentracijų sandauga** ir žymimas K_w .

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} (\text{mol/l})^2.$$

Šis dydis parodo, kad kambario temperatūros vandenyje ir praskiestuose vandeniniuose tirpaluose vandenilio H^+ ir hidroksido OH^- jonų molinių koncentracijų sandauga yra pastovus dydis, lygus $10^{-14} (\text{mol/l})^2$. Žinant vandenilio jonų molinę koncentraciją $[H^+]$, nesunku apskaičiuoti hidroksido jonų molinę koncentraciją $[OH^-]$ ir atvirkščiai:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}, \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Vandenyje ir neutraliuose vandeniniuose tirpaluose vandenilio ir hidroksido jonų molinės koncentracijos yra lygios:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14} (\text{mol/l})^2} = 10^{-7} \text{ mol/l}.$$

Rūgščių tirpaluose **vyrauja** vandenilio jonai, todėl jų molinė koncentracija yra didesnė nei hidroksido jonų koncentracija, t.y. $[H^+] > 10^{-7}$ mol/l, $[OH^-] < 10^{-7}$ mol/l. Pavyzdžiui, tirpalas, kuriame vandenilio jonų

molinė koncentracija $[H^+] = 10^{-2} \text{ mol/l}$, yra stipriai rūgštus, nes $[H^+]$ yra gerokai didesnė už $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \frac{10^{-14} (\text{mol/l})^2}{10^{-2} \text{ mol/l}} = 10^{-12} \text{ mol/l}.$$

Baziniuose (šarmų) tirpaluose **vyrauja** hidroksido jonai, todėl juose hidroksido jonų molinė koncentracija yra didesnė nei vandenilio jonų koncentracija, t.y. $[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol/l}$, $[H^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$. Pavyzdžiui, tirpalas, kuriame hidroksido jonų molinė koncentracija $[OH^-] = 10^{-1} \text{ mol/l}$, yra stipriai bazinis, nes $[OH^-]$ yra gerokai didesnė už $[H^+]$:

$$[H^+] = \frac{10^{-14} (\text{mol/l})^2}{10^{-1} \text{ mol/l}} = 10^{-13} \text{ mol/l}.$$

4.6. Vandenilio jonų rodiklis pH

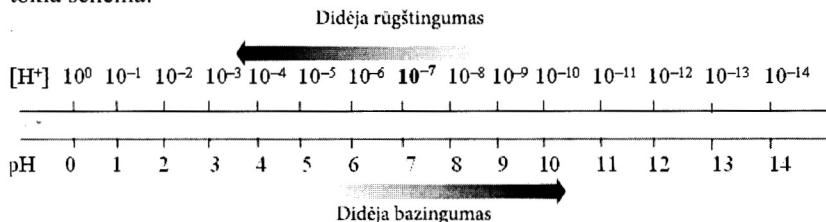
Kadangi vandeniniuose tirpaluose vandenilio ir hidroksido jonų koncentracijų vertės dažniausiai būna labai mažos, tirpalų rūgštingumui nusakyti priimta naudoti vandenilio jonų **efektyviosios koncentracijos** neigiamą dešimtainį logaritmą. Šis dydis vadinamas **vandenilio jonų** rodikliu ir žymimas **pH**:

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+}.$$

Toliau laikysime, kad praskiestų stipriųjų elektrolitų tirpaluose vandenilio jonų efektyvioji koncentracija yra lygi jų molinei koncentracijai ($a_{H^+} \cong [H^+]$). Tuomet **praskiestiems elektrolitų tirpalams**:

$$\text{pH} = -\lg[H^+].$$

Neutralių vandeninių tirpalų ir gryno vandens $\text{pH} = 7$, nes juose $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol/l}$. Rūgščių tirpalų $\text{pH} < 7$, o bazinių $\text{pH} > 7$. Terpės $[H^+]$ ir pH verčių kitimą keičiantis jos rūgštingumui bei bazingumui galima pavaizduoti tokia schema:



Kartais naudojamas ir hidroksido jonų koncentracijos rodiklis **pOH**:

$$\text{pOH} = -\lg[OH^-].$$

Kadangi $[H^+][OH^-] = 10^{-14} (\text{mol/l})^2$, tai logaritmuojant šią lygtį, gaunama formulė:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Naudojant šią formulę, kai žinoma tirpalo pH vertė, nesunkiai apskaičiuojama jo pOH vertė ir atvirkščiai.

1 pvz. Tirpalo pH = 3. Kokia šio tirpalo pOH vertė? Apskaičiuokite H^+ ir OH^- jonų molines koncentracijas šiame tirpale.

Sprendimas. Jei tirpalo pH = 3, tai pOH = 14 – 3 = 11.

$$\text{pH} = -\lg[H^+]; \quad 3 = -\lg[H^+]; \quad [H^+] = 10^{-3} \text{ mol/l},$$

$$\text{pOH} = -\lg[OH^-]; \quad 11 = -\lg[OH^-]; \quad [OH^-] = 10^{-11} \text{ mol/l}.$$

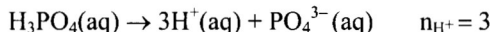
Tirpalas yra rūgštus, nes jo pH < 7, t.y. $[H^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$.

2 pvz. Apskaičiuokite 0,1 mol/l koncentracijos H_3PO_4 tirpalo pH ir pOH vertes, jei ortofosfato rūgšties disociacijos laipsnis $\alpha = 33,33 \%$.

Sprendimas. Norint apskaičiuoti tirpalo pH, reikia žinoti vandenilio jonų molinę koncentraciją šiame tirpale. Bet kurių jonų molinė koncentracija C_j elektrolite apskaičiuojama pagal formulę (žr. 42 psl.):

$$C_j = C_M \cdot \alpha \cdot n_j$$

Užrašoma H_3PO_4 visiškos jonizacijos lygtis atskylant visiems trimis vandenilio jonams:



H_3PO_4 jonizacijos laipsnis vieneto dalimis $\alpha = 0,3333$.

Vandenilio jonų koncentracija tirpale yra:

$$[H^+] = C_{H^+} = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,333 \cdot 3 = 0,1 \text{ mol/l} = 10^{-1} \text{ mol/l},$$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-1} = 1,$$

$$\text{pOH} = 14 - 1 = 13.$$

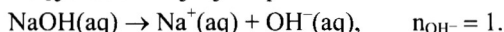
Šis elektrolitas yra stipriai rūgštus.

3 pvz. Viename litre tirpalo ištirpinta 0,44 g natrio hidroksido NaOH. Apskaičiuokite šio tirpalo pH ir pOH vertes, jei natrio hidroksido tariamasis disociacijos laipsnis $\alpha = 90 \%$.

Sprendimas. Apskaičiuojame tirpalo molinę koncentraciją:

$$C_M = \frac{0,44 \text{ g/l}}{40 \text{ g/mol}} = 0,011 \text{ mol/l}.$$

Natrio hidroksidas į jonus disocijuoja taip:



NaOH tariamasis disociacijos laipsnis vieneto dalimis $\alpha = 0,90$.

Kadangi šarmams disocijuojant susidaro OH^- jonai, pirmiausia surandame OH^- jonų molinę koncentraciją tirpale ir tirpalo pOH:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{OH}^-} = 0,011 \text{ mol/l} \cdot 0,90 \cdot 1 = 0,01 \text{ mol/l} = 10^{-2} \text{ mol/l},$$

$$\text{pOH} = -\lg 10^{-2} = 2,$$

$$\text{pH} = 14 - 2 = 12.$$

Kadangi tirpalo $\text{pH} > 7$, tirpalas – bazinis.

Savikontrolės klausimai

1. Apskaičiuokite 0,01 mol/l koncentracijos H_2SO_4 tirpalo pH vertę, jei H_2SO_4 rūgšties disociacijos laipsnis $\alpha = 50 \%$. Kaip pasikeis tirpalo pH vertė, praskiedus tirpalą 10 kartų? Ats.: $\text{pH} = 2$; $\text{pH} = 3$.

2. Apskaičiuokite 0,1 mol/l koncentracijos $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tirpalo pH ir pOH vertes, jei amoniako jonizacijos laipsnis $\alpha = 1 \%$. Ats.: $\text{pH} = 11$; $\text{pOH} = 3$.

3. Apskaičiuokite 0,075 mol/l koncentracijos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tirpalo pH ir pOH vertes, jei kalcio hidroksido tariamasis disociacijos laipsnis $\alpha = 66,6 \%$. Ats.: $\text{pH} = 13$; $\text{pOH} = 1$.

4. Apskaičiuokite druskos rūgšties tirpalo pH ir pOH vertes, jei 0,5 m³ šio tirpalo yra ištirpę 18,25 g HCl ($\alpha = 100\%$). Ats.: $\text{pH} = 3$; $\text{pOH} = 11$.

5. Apskaičiuokite 0,5 mol/l koncentracijos CH_3COOH tirpalo pH ir pOH vertes, jei acto rūgšties jonizacijos laipsnis $\alpha = 2 \%$. Ats.: $\text{pH} = 2$; $\text{pOH} = 12$.

6. Vieno tirpalo $\text{pH} = 3$, o kito $\text{pH} = 6$. Kuriame tirpale ir kiek kartų OH^- jonų koncentracija yra didesnė? Ats.: antrajame tirpale 1000 kartų.

7. Viename tirpale hidroksido jonų koncentracija $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ mol/l}$, o kitame $[\text{OH}^-] = 10^{-8} \text{ mol/l}$. Kurio tirpalo ir keliais vienetais pH vertė yra mažesnė? Ats.: pH vertė mažesnė 6 vienetais.

5. Vandens kietumas ir minkštinimas

Vandens kietumą sudaro vandenyje ištirpusios kalcio, magnio ir geležies druskos. Geležies jonų vandenyje būna labai mažai, todėl į jų kiekį paprastai neatsižvelgiama. Kadangi natūraliai vandenyje ištirpsta nedideli druskų kiekiai, tai vandens kietumas matuojamas kalcio ir magnio jonų (arba jų druskų) **milimolių skaičiumi 1 litre vandens (mmol/l)**. Vandens kietumas skirstomas į **karbonatinį KK** (arba laikinąjį), kurį sudaro kalcio ir magnio hidrokarbonatai ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ir $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$), ir **nekarbonatinį NK** (arba pastovųjį), kurį sudaro kalcio ir magnio sulfatai bei chloridai. Karbonatinis ir nekarbonatinis vandens kietumas kartu sudaro **bendrąjį** vandens kietumą ($\text{KK} + \text{NK} = \text{BK}$).

Karbonatinis vandens kietumas vadinamas laikinuoju todėl, kad gali būti pašalinamas virinant vandenį (hidrokarbonatai skyla, o netirpūs jų skilimo produktai nusėda ant indo sienelių, sudarydami nuoviras), pvz.:



Pastovųjį vandens kietumą sudarančios druskos virinant vandenį neskyla.

Buitėje ir pramonėje naudoti kietą vandenį nepageidautina, nes:

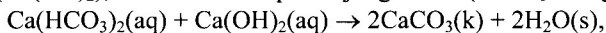
- vandenį pakaitinus iki 60–70 °C prasideda hidrokarbonatų skilimas, susidarant mažai tirpiems karbonatams. Susidariusios nuoviros technologiniuose procesuose sumažina šilumos laidumą, dėl to gali perkaisti garo katilų sienelės, atsirasti įtrūkimų;
- skalbiant arba prausiantis neracionaliai naudojamos skalbiamosios priemonės ar muilas, nes kalcio ir magnio jonai reaguodami su muile esančiomis riebalų rūgštimis sudaro netirpius junginius. Todėl muilas ir šampūnas kietame vandenyje blogiau putoja, padidėja skalbiamųjų priemonių sąnaudos;
- kietame vandenyje maistas ilgiau verda bei netenka dalies maistinių medžiagų.

Vandens **minkštinimas** – tai dalinis arba visiškai kalcio ir magnio jonų pašalinimas iš vandens. Vandens minkštino būdų yra įvairių, iš kurių dažniausiai naudojami: **terminis, cheminis ir jonitinis**.

Terminiu būdu pašalinamas karbonatinis vandens kietumas: 95–98 °C temperatūroje hidrokarbonatai skyla ir susidaro mažai tirpūs karbonatai:

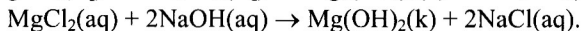
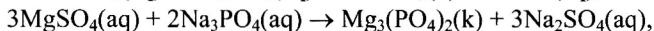
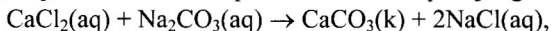


Cheminiu būdu gali būti pašalinamas karbonatinis ir nekarbonatinis vandens kietumas. Karbonatinis vandens kietumas pašalinamas gesintomis kalkėmis ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), susidarant netirpiems junginiams (CaCO_3 ir $\text{Mg}(\text{OH})_2$).





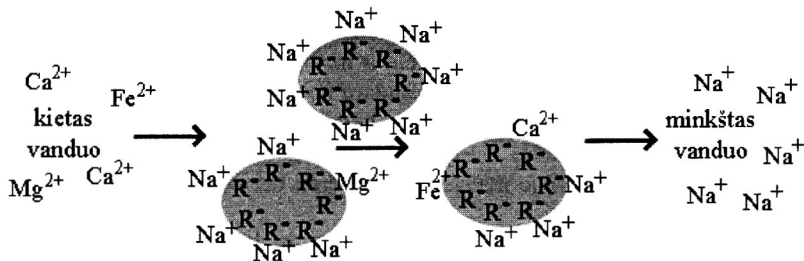
Nekarbonatiniams kietumui pašalinti cheminiu būdu dažniausiai naudojami: soda (Na_2CO_3) ir natrio fosfatas (Na_3PO_4). Šios medžiagos su kalcio ir magnio jonais sudaro netirpius arba mažai tirpius junginius:



Jonitinis vandens minkštinimas labai plačiai naudojamas pramonėje, o pastaruoju metu ir buityje. Jonitai – tai kietos, netirpios vandenyje gamtinės arba sintetinės medžiagos, sugebančios pakeisti savo jonus (katijonus arba anijonus) kitais tirpale esančiais jonais. Jonitai, pakeičiantys savo teigiamus jonus katijonais, vadinami katijonitais (gali būti natrio arba vandenilio katijonitai), o reaguojantys su anijonais – anijonitais.

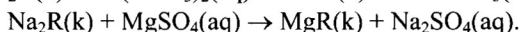
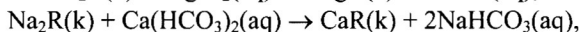
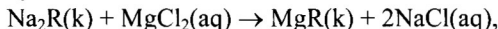
Gamtiniai jonitai – tai aktyti natrio aliumosilikatiniai polimerai, vadinami ceolitais, kurių sudėtis išreiškiama formule $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$. Radikalas $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_x$ žymimas raide **R**. Supaprastinta natrio katijonito formulė **Na₂R**. Jonizuojantis jonitams susidaro dviejų tipų jonai – nejudrūs, sujungti su polimeru, ir judrūs, priešingo krūvio, jonai. Sunkiantis kietam vandeniui per jonito sluoksnį, judrieji jonai pakeičia kietumą vandeniui suteikiančius jonus.

5.1 pav. pavaizduota derva, kurią sudaro nejudrūs polimeriniai anijonai R^- ir judrūs katijonai Na^+ . Kietam vandeniui tekant per kolonėlę, užpildytą jonitu, didesnę krūvį turintys Ca^{2+} , Mg^{2+} ir Fe^{2+} jonai išstumia Na^+ jonus.

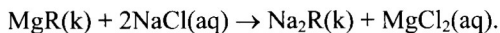


5.1 pav. Vandens minkštinimas natrio katijonitu schema

Minkštinimo metu vandenyje esantys kalcio ir magnio jonai pakeičiami natrio jonais, pavyzdžiui:



Natrio katijonitas regeneruojamas (5–10%) NaCl tirpalu:

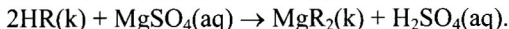
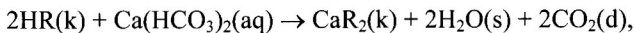


Jeigu tirpale Na^+ jonų koncentracija yra didelė, jie sugeba išstumti daugiavalenčius jonus ir padaryti jonitą vėl tinkamu naudoti.

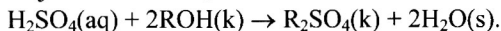
Kai kurios sintetinės dervos taip pat pasižymi jonitiniu veikimu.

Vandenilio katijonitai **HR** yra sintetinės dervos, turinčios savo sudėtyje

$-\text{HSO}_3$ arba $-\text{COOH}$ grupes. Jų vandenilio jonai gali būti pakeisti metalų jonais:

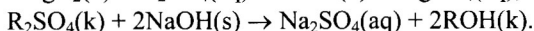
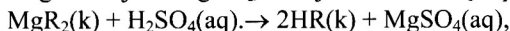


Taip minkštinamas vanduo parūgštėja. Tokį vandenį praleidus pro anijonitą **ROH**, sugeriami anijonai, o į vandenį pereina OH^- jonai, kurie jungdamiesi su H^+ jonais sudaro H_2O molekules:



Taip apdorotas vanduo nebeturi druskų ir vadinamas dejonizuotu.

Katijonitai regeneruojami rūgščių, o anijonitai – šarmų tirpalais:



1 pvz. 670 litrų vandens yra ištirpę 269,05 g $\text{Mg(HCO}_3)_2$. Apskaičiuokite vandens kietumą.

Sprendimas. Molinė $\text{Mg(HCO}_3)_2$ masė: $M(\text{Mg(HCO}_3)_2) = 146 \text{ g/mol}$. Vieno milimolio masė: $mM(\text{Mg(HCO}_3)_2) = 146 \text{ mg/mmol}$.

$$\begin{array}{rcl} 670 \text{ l vandens yra} & 269050 \text{ mg} & (\text{Mg(HCO}_3)_2) \\ 1 \text{ l vandens} & - & x \text{ mg Mg(HCO}_3)_2 \\ x = \frac{269050 \text{ mg} \cdot 11}{6701} & = & 401,57 \text{ mg Mg(HCO}_3)_2. \end{array}$$

$\text{Mg(HCO}_3)_2$ mmol skaičius 1 litre vandens:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mmol Mg(HCO}_3)_2 & - & 146 \text{ mg} \\ x & - & 401,57 \text{ mg} \\ x = \frac{401,57 \text{ mg} \cdot 1 \text{ mmol}}{146 \text{ mg}} & = & 2,75 \text{ mmol}. \end{array}$$

Vandens kietumas yra 2,75 mmol/l.

2 pvz. Vandenyje, kurio kietumas 3,4 mmol/l, yra ištirpęs tik kalcio chloridas. Apskaičiuokite, kiek kg šios druskos yra ištirpę 1,6 m³ tokio vandens.

Sprendimas. $M(\text{CaCl}_2) = 111 \text{ g/mol}$; $mM(\text{CaCl}_2) = 111 \text{ mg/mmol}$. Apskaičiuojame, kiek mg ištirpusio CaCl_2 yra 1 litre vandens, kurio kietumas 3,4 mmol/l:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ mmol CaCl}_2 & - & 111 \text{ mg} \\
 3,4 \text{ mmol} & - & x \text{ mg} \\
 x = \frac{3,4 \text{ mmol} \cdot 111 \text{ mg}}{1 \text{ mmol}} & = & 377,4 \text{ mg} .
 \end{array}$$

CaCl₂ masė 1,6 m³ (1600 l) vandens:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ l vandens} & - & 377,4 \text{ mg CaCl}_2 \\
 1600 \text{ l vandens} & - & x \text{ mg CaCl}_2 \\
 x = \frac{1600 \cdot 377,4 \text{ mg}}{11} & = & 603840 \text{ mg} = 603,84 \text{ g} = 0,604 \text{ kg (CaCl}_2\text{)} .
 \end{array}$$

3 pvz. Kokį tūrį 10 % natrio fosfato (Na₃PO₄) tirpalo, kurio tankis 1,108 g/cm³, reikia įpilti į 620 l vandens, kurio kietumas 2,5 mmol/l, norint jį suminkštinti (vandenyje ištirpęs MgCl₂)?

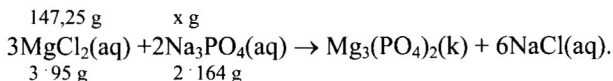
Sprendimas. M(MgCl₂) = 95 g/mol; mM(MgCl₂) = 95 mg/mmol. Apskaičiuojame, kiek mg ištirpusio MgCl₂ yra 1 litre vandens, kurio kietumas 2,5 mmol/l:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ mmol MgCl}_2 & - & 95 \text{ mg} \\
 2,5 \text{ mmol} & - & x \text{ mg} \\
 x = \frac{2,5 \text{ mmol} \cdot 95 \text{ mg}}{1 \text{ mmol}} & = & 237,5 \text{ mg} .
 \end{array}$$

MgCl₂ masė 620 l vandens:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ l vandens} & - & 237,5 \text{ mg MgCl}_2 \\
 620 \text{ l vandens} & - & x \text{ mg MgCl}_2 \\
 x = \frac{620 \cdot 237,5 \text{ mg}}{11} & = & 147250 \text{ mg} = 147,25 \text{ g}
 \end{array}$$

Parašome vandens minkštinimo metu vykstančią cheminę reakciją lygtį:



M(Na₃PO₄) = 164 g/mol,

$$\begin{array}{rcl}
 147,25 \text{ g} & - & x \text{ g} \\
 3 \cdot 95 \text{ g} & - & 2 \cdot 164 \text{ g} \\
 x = \frac{147,25 \text{ g} \cdot 2 \cdot 164 \text{ g}}{3 \cdot 95 \text{ g}} & = & 169,47 \text{ g} .
 \end{array}$$

Apskaičiuojame 10 % natrio fosfato (Na₃PO₄) tirpalo masę:

$$\begin{array}{rcl}
 100 \text{ g} & - & 10 \text{ g} \\
 x & - & 169,47 \text{ g}
 \end{array}$$

$$x = \frac{100 \text{ g} \cdot 169,47 \text{ g}}{10 \text{ g}} = 1694,7 \text{ g}.$$

Apskaičiuojame Na_3PO_4 tirpalo tūrį:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{1694,7 \text{ g}}{1,108 \text{ g/ml}} = 1529,48 \text{ ml}.$$

4 pvz. 60 ml kalcio hidrokarbonato $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ tirpalui nutitruoti buvo sunaudota $4,64 \text{ cm}^3$ druskos rūgšties tirpalo, kurio molinė koncentracija $0,075 \text{ mol/l}$. Apskaičiuokite vandens kietumą.

Sprendimas. Apskaičiuojame kiek gramų grynos HCl yra $4,64 \text{ cm}^3$ $0,075 \text{ mol/l}$ koncentracijos tirpale:

$$M(\text{HCl}) = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ g/mol},$$

$$1 \text{ mol (HCl)} \quad - \quad 36,5 \text{ g}$$

$$0,075 \text{ mol (HCl)} \quad - \quad x \text{ g}$$

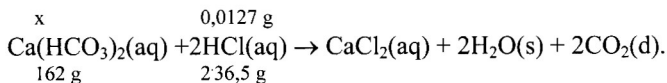
$$x = \frac{0,075 \text{ mol} \cdot 36,5 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2,7375 \text{ g}$$

$$1000 \text{ ml (HCl)} \quad - \quad 2,375 \text{ g}$$

$$4,64 \text{ ml (HCl)} \quad - \quad x \text{ g}$$

$$x = \frac{4,64 \text{ ml} \cdot 2,375 \text{ g}}{1000 \text{ ml}} = 0,01270 \text{ g (grynos HCl)}.$$

Parašome titravimo metu vykstančios reakcijos lygtį ir apskaičiuojame, kiek gramų $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ sureaguoja su apskaičiuota HCl mase:



$$M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 40 + 2 \cdot (1 + 12 + 3 \cdot 16) = 162 \text{ g/mol},$$

$$M(\text{HCl}) = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ g/mol},$$

$$x \quad - \quad 0,0127 \text{ g}$$

$$162 \text{ g} \quad - \quad 2 \cdot 36,5 \text{ g}$$

$$x = \frac{162 \text{ g} \cdot 0,0127 \text{ g}}{2 \cdot 36,5 \text{ g}} = 0,02818 \text{ g} = 28,18 \text{ mg}.$$

Apskaičiuojame kokia masė $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ yra 1 litre vandens:

$$0,06 \text{ l vandens yra } 28,18 \text{ mg } (\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)$$

$$1 \text{ l vandens} \quad - \quad x \text{ mg } (\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)$$

$$x = \frac{11 \cdot 28,18 \text{ mg}}{0,06 \text{ l}} = 469,67 \text{ mg}.$$

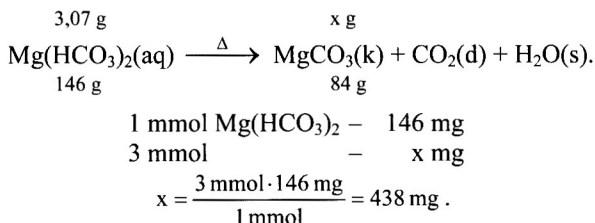
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ mmol kiekis 1 litre vandens:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mmol } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 & - & 162 \text{ mg} \\ x & - & 469,67 \text{ mg} \\ x = \frac{469,67 \text{ mg} \cdot 1 \text{ mmol}}{162 \text{ mg}} & = & 2,9 \text{ mmol.} \end{array}$$

Vandens kietumas yra 2,9 mmol/l.

5 pvz. Apskaičiuokite, kiek gramų nuovirų susidarė pavirinus 7 litrus vandens, kurio kietumas 3 mmol/l. Vandenyje buvo ištirpusi $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ druska.

Sprendimas. Molinė $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ masė: $M(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = 146 \text{ g/mol}$. Vieno milimolio masė: $mM(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = 146 \text{ mg/mmol}$.



$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ masė 7 l vandens:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ l vandens} & - & 438 \text{ mg } \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \\ 7 \text{ l vandens} & - & x \text{ mg } \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \\ x = \frac{7 \text{ l} \cdot 438 \text{ mg}}{1 \text{ l}} & = & 3066 \text{ mg} \approx 3,07 \text{ g} \end{array}$$

Pagal reakcijos lygtį apskaičiuojame susidariusių nuosėdų (MgCO_3) masę:

$$\begin{array}{rcl} 3,07 \text{ g} & - & x \text{ g} \\ 146 \text{ g} & - & 84 \text{ g} \\ x = \frac{3,07 \text{ g} \cdot 84 \text{ g}}{146 \text{ g}} & = & 1,77 \text{ g.} \end{array}$$

Savikontrolės klausimai

1. Kiek gramų $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reikia pridėti į 0,6 m³ vandens, kurio kietumas 4,7 mmol/l, norint jį suminkštinti? Ats.: 208,68 g.

2. Apskaičiuokite vandens kietumą, jei 220 l vandens ištirpę 37,62 g magnio chlorido. Ats.: 1,8 mmol/l.

3. 2 m³ vandens ištirpę 320 g kalcio chlorido ir 120 g magnio sulfato. Apskaičiuokite vandens kietumą. Ats.: 1,5 mmol/l.

4. 181 ml vandens, kuriame ištirpintas magnio hidrokarbonatas, nutitravimui sunaudota 19 cm^3 $0,06 \text{ mol/l}$ druskos rūgšties tirpalo. Apskaičiuokite vandens karbonatinį kietumą. Ats.: $3,15 \text{ mmol/l}$.

5. Penkiuose litruose vandens yra $182,35 \text{ mg}$ magnio jonų ir $250,5 \text{ mg}$ kalcio jonų. Apskaičiuokite vandens kietumą. Ats.: $2,75 \text{ mmol/l}$.

6. $1,2 \text{ m}^3$ vandens yra ištirpę 90 g magnio chlorido, 150 g kalcio hidrokarbonato ir 50 g kalio nitrato. Apskaičiuokite vandens kietumą. Ats.: $1,395 \text{ mmol/l}$.

7. Vandens bendrasis kietumas 8 mmol/l , o nekarbonatinis kietumas – 3 mmol/l . Kiek gramų sodos ir gesintų kalkių reikia pridėti norint suminkštinti 460 litrų tokio vandens, kuriame ištirpęs MgSO_4 ir $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$? Ats.: $170,2 \text{ g}$; $146,28 \text{ g}$.

8. Kiek kilogramų magnio chlorido yra ištirpę 4 m^3 vandens, kurio kietumas $3,5 \text{ mmol/l}$. Ats.: $1,33 \text{ kg}$.

9. Vandens kietumas, kurį sudaro tik $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, yra 6 mmol/l . Kiek $0,1 \text{ mol/l}$ druskos rūgšties sureaguos su 85 ml šio vandens? Ats.: $10,2 \text{ ml}$.

10. Į 350 l vandens įpilta 860 ml 8% natrio fosfato tirpalo, kurio tankis $1,085 \text{ g/cm}^3$. Apskaičiuokite, kiek sumažėjo vandens kietumas. Ats.: $1,95 \text{ mmol/l}$.

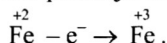
6. Metalų cheminės savybės

6.1. Oksidacijos–redukcijos reakcijos

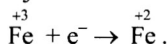
Oksidacijos–redukcijos reakcijos yra tokios reakcijos, kurioms vykstant pakinta reaguojančiųjų medžiagų vieno ar kelių elementų oksidacijos laipsnių (OL) vertės.

Oksidacijos laipsniu vadinamas sąlyginis atomo krūvis junginyje, kurį atomas įgytų netekdamas arba prisijungdamas valentinių elektronų. Apie OL vertės nustatymą žiūrėti 1-ame skyriuje (7 psl.).

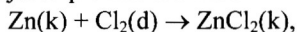
Oksidacijos–redukcijos reakcija – tai reakcija, kai vienas elementas elektronus atiduoda, o kitas prisijungia. Oksidacijos–redukcijos reakcijos vyksta vienu metu. **Reduktoriumi** yra dalelė (atomas, molekulė, jonas), kuri atiduoda elektronus, o jos OL vertė padidėja. Reduktorius oksiduojasi. Pvz.:



Oksidatoriumi yra dalelė (atomas, molekulė, jonas), kuri prisijungia elektronus ir jos OL vertė sumažėja. Oksidatorius redukuojasi. Pvz.:



Pavyzdžiui, vykstant reakcijai tarp cinko ir chloro

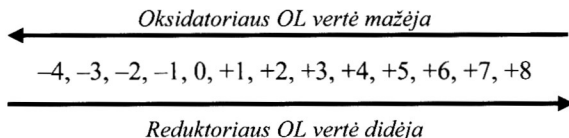


cinkas yra reduktorius, jis oksiduojasi: $\overset{0}{\text{Zn}} - 2e^- \rightarrow \overset{+2}{\text{Zn}},$

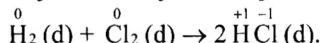
o chloras – oksidatorius, jis redukuojasi: $\overset{0}{\text{Cl}_2} + 2e^- \rightarrow 2\overset{-1}{\text{Cl}}.$

Oksidatoriaus ir reduktoriaus apibūdinimams prisiminti taikomas žodis „**OPERA**“, tai reikštų, kad oksidatorius prisijungia elektronus, o reduktorius – atiduoda.

Oksidatorių ir reduktorių oksidacijos laipsniai kinta taip:



Vykstant oksidacijos–redukcijos reakcijoms, atomų valentingumas gali nesikeisti. Pvz., oksidacijos–redukcijos reakcijos



vandenilio ir chloro valentingumai prieš reakciją ir po reakcijos yra vienodi (lygūs vienetui). Pakito tik oksidacijos laipsnių vertės.

Svarbiausieji oksidatoriai ir reduktoriai pateikiami priedų 4 lentelėje.

Tačiau medžiagas griežtai skirstyti į oksidatorius ir reduktorius negalima. Kai kurie reduktoriai yra ir oksidatoriai. Iki kurio laipsnio reduktorius gali oksiduotis arba oksidatorius redukuotis priklauso nuo reakcijos terpės, kuri gali būti rūgšti, šarminė arba neutrali.

Apie medžiagos oksidacines ar redukcines, bei dvejopas oksidacines-redukcines savybes galima spręsti iš oksidatoriaus bei reduktoriaus OL dydžio (žr. priedų 4 lentelę). Atomai, turintys didžiausią OL vertę, nebegali jį dar padidinti (atiduoti elektronus) ir pasižymi tik oksidacinėmis savybėmis, o turintys mažiausią OL vertę, nebegali jo dar sumažinti (prijungti elektronus) ir pasižymi tik redukcinėmis savybėmis. Atomai, turintys tarpinę OL vertę, gali turėti oksidacinių ir redukcinių savybių.

1 pvz. Apskaičiavę chloro OL vertę junginiuose HCl , HClO_3 , HClO_4 , parašykite, kurie iš jų gali būti tik oksidatoriai, kurie tik reduktoriai, o kurie – oksidatoriai ir reduktoriai.

Sprendimas. Chloro OL vertė nurodytuose junginiuose yra -1 (mažiausia), $+5$ (tarpinė), $+7$ (didžiausia). Taigi: HCl – tik reduktorius, HClO_4 – tik oksidatorius, HClO_3 – oksidatorius ir reduktorius.

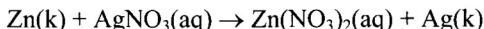
2 pvz. Ar gali vykti oksidacijos–redukcijos reakcijos tarp medžiagų: a) H_2S ir HCl ; b) H_2S ir H_2SO_3 ; c) H_2SO_3 ir HClO_4 ?

Sprendimas. a) sieros OL vertė H_2S junginyje yra -2 ; chloro OL vertė HCl junginyje lygi -1 . Kadangi siera ir chloras turi mažiausias OL vertes, tai abi medžiagos yra reduktoriai ir negali tarpusavyje reaguoti; b) sieros OL vertė H_2S junginyje yra -2 (mažiausia), sieros OL vertė junginyje H_2SO_3 lygi $+4$ (tarpinė). Taigi, šių junginių sąveika galima, nes šiuo atveju H_2SO_3 yra oksidatorius, o H_2S reduktorius; c) sieros OL vertė junginyje H_2SO_3 yra $+4$ (tarpinė), chloro OL vertė junginyje HClO_4 lygi $+7$ (didžiausia). Abi medžiagos gali reaguoti. Šiuo atveju H_2SO_3 yra reduktorius, o HClO_4 – oksidatorius.

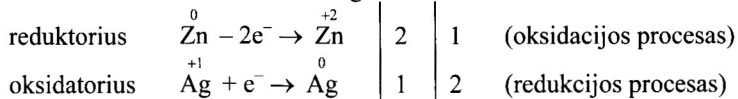
Oksidacijos–redukcijos reakcijų lygčių sudarymas ir koeficientų apskaičiavimas taikant elektronų balanso būdą. Oksidacijos–redukcijos reakcijos lygtis galime sudaryti tik žinodami šio proceso pradines medžiagas ir reakcijos produktus. Reakcijos produktai nustatomi pagal žinomas medžiagų savybes arba eksperimentiniu būdu. Koeficientai apskaičiuojami dviem būdais: 1) elektronų balanso ir 2) jonų ir elektronų balanso. Taikant elektronų balanso būdą, apskaičiuojami tik reakcijų, vykstančių sausose dujose ir elektrolitų tirpaluose, koeficientai. Taikant antrąjį būdą, apskaičiuojami reakcijų, vykstančių elektrolitų tirpaluose, koeficientai. Skaičiuojant

koeficientus bet kuriuo iš šių būdų bendras reduktoriaus atiduotų elektronų skaičius turi būti lygus bendram oksidatoriaus prisijungtų elektronų skaičiui.

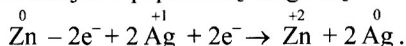
3 pvz. Taikydami elektronų balanso būdą išlyginkite oksidacijos-redukcijos reakcijos lygtį:



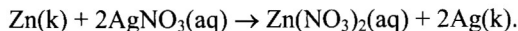
Sprendimas. Nustatome, kurie elementai keičia OL vertę. Rašomos dalinė oksidacijos ir dalinė redukcijos procesų lygtys. Kadangi oksidacijos ir redukcijos procesuose dalyvauja nevienodas elektronų skaičius, tai surandamas bendras mažiausias daugiklis:



Padauginame dalines reakcijas iš papildomų daugiklių:

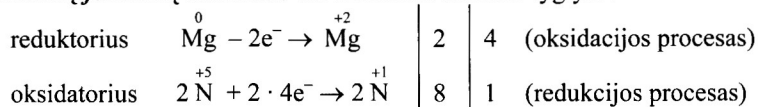


Gautus koeficientus perkeliame į molekulinę reakcijos lygtį:



4 pvz. Parašykite magnio reakcijos su koncentruota nitrato (azoto) rūgštimi lygtį.

Sprendimas. Magnis yra reduktorius. Koncentruotoje nitrato (azoto) rūgštyje azotas, kurio OL vertė (+5), yra oksidatorius. *Lyginant oksidacijos-redukcijos reakcijos lygtis elektronų balanso metodu, būtina atsižvelgti į cheminių formulių indeksus.* Tai užrašoma dalinėse lygtyse:

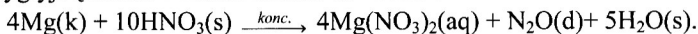


Oksidacijos-redukcijos reakcijos lygtis: $4\overset{0}{\text{Mg}} - 8e^- + 2\overset{+5}{\text{N}} + 8e^- \rightarrow 4\overset{+2}{\text{Mg}} + 2\overset{+1}{\text{N}}$

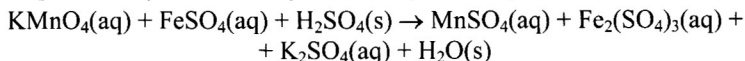
Gautus koeficientus įrašome į lygtį:



Skaičiuodami kiekvieno elemento atomų skaičių, patiksliname ir reakcijos lygtyje įrašome likusius reikiamus koeficientus:

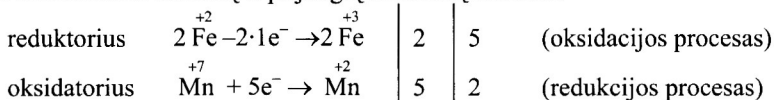


5 pvz. Parašykite oksidacijos-redukcijos reakcijos



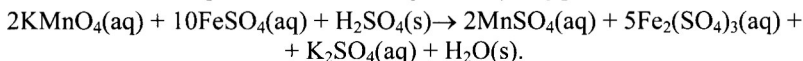
oksidacijos–redukcijos procesų lygtis.

Sprendimas. Rašomos oksidacijos–redukcijos procesų dalinės lygtys. Suvienodinamas atiduotų ir prijungtų elektronų skaičius:

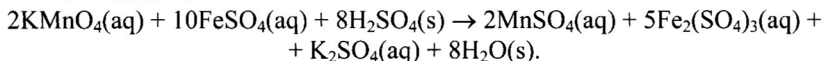


Bendroji lygtis: $\overset{+7}{2\text{Mn}} - 10e^- + \overset{+2}{10\text{Fe}} + 10e^- \rightarrow \overset{+2}{2\text{Mn}} + \overset{+3}{10\text{Fe}}$.

Gautus koeficientus perkeliame į bendrąją reakcijos lygtį:

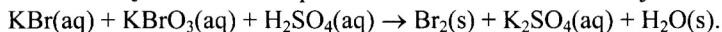


Skaičiuodami kiekvieno elemento atomų skaičių, patiksliname ir reakcijos lygtyje įrašome likusius reikiamus koeficientus:

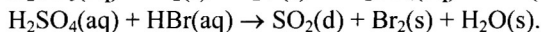
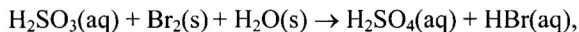


Savikontrolės klausimai

1. Apskaičiuokite azoto, sieros ir mangano OL vertes junginiuose NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 , KMnO_4 parašykite, kurie iš jų gali būti tik oksidatoriai, kurie – tik reduktoriai, o kurie – oksidatoriai ir reduktoriai? Kodėl? Elektronų balanso būdu apskaičiuokite koeficientus reakcijai:

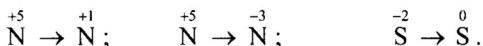


2. Reakcijoms :



parašykite dalines lygtis. Elektronų balanso būdu apskaičiuokite lygčių koeficientus. Nurodykite medžiagas – oksidatorius bei reduktorius ir kurios medžiagos oksiduojasi bei redukuojasi.

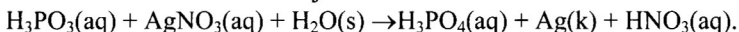
3. Parašykite dalines lygtis ir nurodykite oksidacija ar redukcija vyksta šiuose kitimuose:



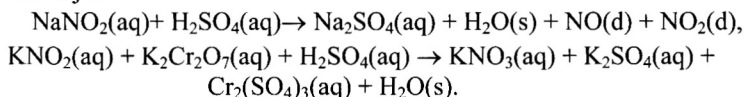
Elektronų balanso būdu apskaičiuokite koeficientus reakcijai:



4. Apskaičiuokite fosforo (P) OL vertes junginiuose PCl_3 , HPO_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 , parašykite, kurie junginiai yra tik oksidatoriai, kurie tik reduktoriai, o kurie turi oksidacinių ir redukcinių savybių? Kodėl? Elektronų balanso būdu apskaičiuokite koeficientus reakcijai:



5. Reakcijoms :



parašykite dalines lygtis. Elektronų balanso būdu apskaičiuokite reakcijų lygčių koeficientus. Nurodykite medžiagas – oksidatorius bei reduktorius ir kurios medžiagos oksiduojasi bei redukuojasi.

6.2. Cheminės metalų savybės

Svarbiausia metalų cheminė savybė – jų atomų sugebėjimas cheminių reakcijų metu atiduoti valentinius elektronus ir virsti kationais. Taigi metalai cheminėse reakcijose yra reduktoriai: $\overset{0}{\text{M}} - \text{ne}^- \rightarrow \overset{+n}{\text{M}}$. Metališkosios savybės perioduose silpnėja iš kairės į dešinę, o grupėse stiprėja iš viršaus į apačią. Kuo mažesnės potencialo vertės, tuo metališkosios savybės ryškesnės. Metalų redukcinės savybės skirtingos. Kuo mažesnis metalo standartinis elektrodo potencialas, tuo metalas yra aktyvesnis ir stipresnis reduktorius (žr. 1 priedą).

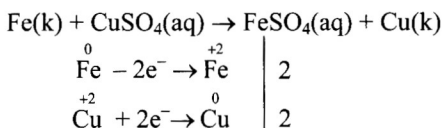
Surašius metalus į eilę pagal jų didėjančius standartinius elektrodo potencialus, gaunama **metalų aktyvumo eilė**:

Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Ti, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H₂**,
H₂, Ge, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Ta, Au.

Redukcinės metalų savybės stiprėja

Į metalų aktyvumo eilę įrašytas ir vandenilis; jis vienintelis nemetalas, kuris sudaro teigiamą joną (jo standartinis elektrodo potencialas lygus nuliui (žr. 72 psl.).

Metalų aktyvumo eilėje metalai surašyti ta pačia eilės tvarka kaip ir standartinių potencialų lentelėje (žr. 1 priedą). Kiekvienas šios eilės metalas gali ištumti arba redukuoti visus dešiniau einančius metalus iš jų druskų tirpalų.



Metalo elektrodinio potencialo vertė priklauso ne tik nuo metalo cheminės prigimties, bet ir nuo metalo jonų koncentracijos bei nuo terpės pH vertės.

Metalo elektrodo potencialo priklausomybė nuo metalo jonų koncentracijos išreiškiama taikant supaprastintą Nernsto lygtį:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{M^{n+}}$$

čia φ^0 – metalo standartinio elektrodo potencialas, V;
 n – elektronų, dalyvaujančių procese, skaičius;
 $C_{M^{n+}}$ – hidratuotų metalo jonų koncentracija tirpale, mol/l.

Iš lygties matyti, kad kuo labiau tirpalas praskiestas, tuo mažesnė elektrodo potencialo vertė įgyja metalas:

$$\text{Zn/ZnSO}_4 (10 \text{ mol/l}): \varphi = -0,76 \text{ V} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10 = -0,73 \text{ V},$$

$$\text{Zn/ZnSO}_4 (0,001 \text{ mol/l}): \varphi = -0,76 \text{ V} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-3} = -0,85 \text{ V},$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}; \quad \lg 10 = 1; \quad \lg 10^{-3} = -3.$$

Metalo elektrodo potencialas taip pat priklauso ir nuo tirpalo pH vertės. Kuo metalo elektrodo potencialo vertė mažesnė, tuo geriau metalas oksiduojasi tame tirpale. Pvz.:

$$\text{Zn/NaOH}, \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{pH} > 7} = -1,13 \text{ V};$$

$$\text{Fe/NaOH}, \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{pH} > 7} = -0,10 \text{ V};$$

$$\text{Zn/H}_2\text{SO}_4, \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{pH} < 7} = -0,84 \text{ V};$$

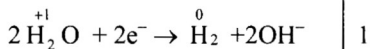
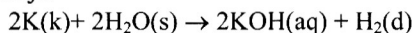
$$\text{Fe/H}_2\text{SO}_4, \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{pH} < 7} = -0,32 \text{ V};$$

$$\text{Zn/NaCl}, \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{pH} = 7} = -0,78 \text{ V};$$

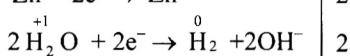
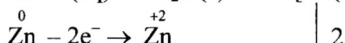
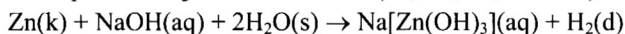
$$\text{Fe/NaCl}, \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{pH} = 7} = -0,42 \text{ V}.$$

Metallų tirpimo reakcijos yra oksidacijos–redukcijos reakcijos. Šios reakcijos lyginamos elektronų arba elektronų–jonų balanso būdu.

Aktyviausieji metalai (pvz., Li, K, Ba, Ca, Na) tirpsta **vandenyje** kambario temperatūroje:

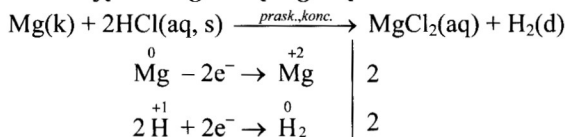


Šarmuose tirpsta tik **amfoteriniai** metalai (Al, Zn, Sn, Pb ir kt.). Pvz.:



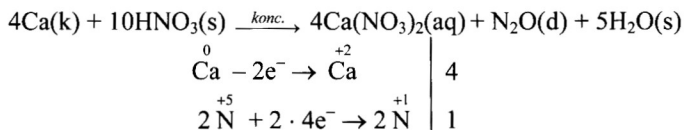
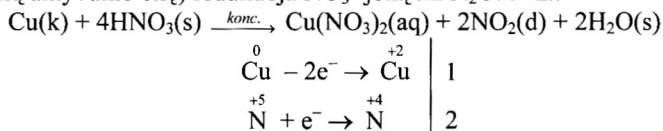
Beveik visi metalai reaguoja su **rūgštimis**. Kokie reakcijos produktai susidaro šiose oksidacijos–redukcijos reakcijose, priklauso nuo metalo aktyvumo ir rūgšties savybių bei koncentracijos. Reaguojant metalui su

bedeguonėmis rūgštimis (pvz., HCl, HBr), oksidatoriumi būna vandenilio jonas ir skiriasi vandenilis. **Įsidėmėtina, kad tik aktyvesni už vandenilį metalai gali išstumti jį iš bedeguonių rūgščių.** Pvz.:

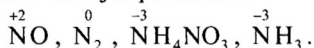


Kai metalai reaguoja su deguoninėmis rūgštimis (pvz., nitrato rūgštimi – HNO₃, sulfato rūgštimi – H₂SO₄), oksidatoriumi gali būti vandenilio jonai arba rūgščių anijonai (NO₃⁻, SO₄²⁻). Nitrato rūgšties anijonas yra stipresnis oksidatorius negu H⁺, todėl, tirpinant metalus nitrato rūgštyje, vandenilis nesiskiria.

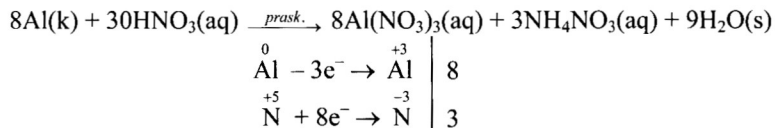
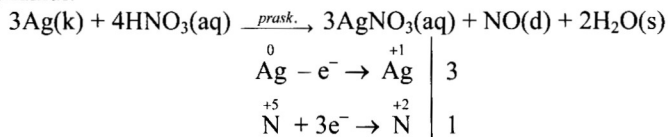
Tirpinant daugelį metalų koncentruotoje nitrato rūgštyje, NO₃⁻ jonas redukuojamas iki NO₂, ir tik patys aktyviausi metalai (nuo Li iki Mg – žr. metalų aktyvumo eilę) redukuoja NO₃⁻ joną iki N₂O. Pvz.:



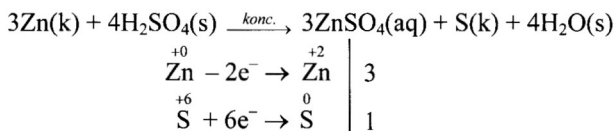
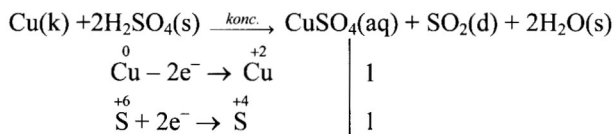
Tirpinant metalus praskiestoje nitrato rūgštyje, gali susidaryti įvairūs azoto (nitrato) rūgšties redukcijos produktai:



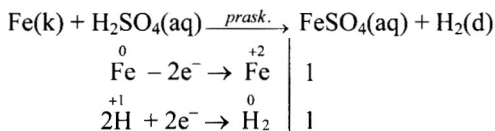
Kuo metalas aktyvesnis, o rūgšties koncentracija mažesnė, tuo NO₃⁻ jonas redukuojamas iki žemesnio OL vertės junginių (pvz., NH₄NO₃). Pavyzdžiui:



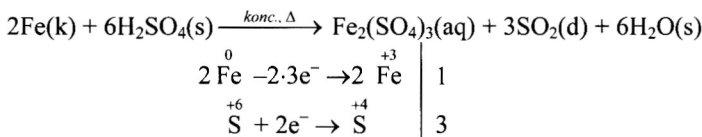
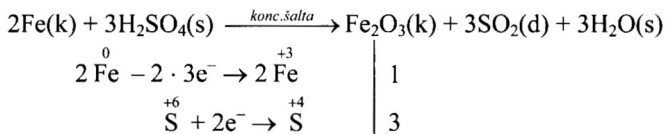
Analogiškai metalai redukuoja koncentruotos sulfato rūgšties SO_4^{2-} jonus, kurie priklausomai nuo metalo aktyvumo redukuojasi iki $\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2$, $\overset{0}{\text{S}}$ arba $\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$. Kuo metalas aktyvesnis, tuo labiau redukuojamas sulfato jonas, pvz.: iki $\overset{0}{\text{S}}$ arba $\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$. Pavyzdžiui:



Tirpinant metalus praskiestoje sieros (sulfato) rūgštyje (žr. 1 priedą), oksidatoriumi yra H^+ , todėl joje tirpsta tik metalai, esantys metalų aktyvumo eilėje prieš vandenilį ir galintys išstumti vandenilį iš H_2SO_4 .



Šaltoje koncentruotoje H_2SO_4 rūgštyje Al, Fe, Co, Ni ir šaltoje koncentruotoje HNO_3 rūgštyje Al, Fe, Cr, Co, Ni **pasyvuoja**, t.y. metalų paviršiuje susidaro netirpi ištisinė jų oksidų plėvelė, netirpstanti šiose rūgštyse. Karštos koncentruotos H_2SO_4 ir HNO_3 rūgštyse šie metalai tirpsta (žr. 1 priedą). Pvz.:



Savikontrolės klausimai

1. Al tirpinamas praskiestoje bei šaltoje ir karštoje koncentruotoje H_2SO_4 rūgštyje. Parašykite vykstančių oksidacijos–redukcijos reakcijų molekulinės lygtis ir jas išlyginkite elektronų balanso būdu. Jei reakcija nevyksta, paaiškinkite kodėl.

2. Sn tirpinamas praskiestoje ir koncentruotoje H_2SO_4 rūgštyje bei koncentruotame NaOH tirpale. Parašykite vykstančių oksidacijos–redukcijos reakcijų molekulinės lygtis ir jas išlyginkite elektronų balanso būdu.

3. Fe tirpinama praskiestoje H_2SO_4 rūgštyje bei šaltoje ir karštoje koncentruotoje HNO_3 rūgštyje. Parašykite vykstančių oksidacijos–redukcijos reakcijų molekulinės lygtis ir jas išlyginkite elektronų balanso būdu. Jei reakcija nevyksta, paaiškinkite kodėl.

4. Kuriuos metalus ištums Fe iš šių druskų tirpalų: CaSO_4 , AgNO_3 , MnCl_2 , NiSO_4 ? Parašykite vykstančių oksidacijos–redukcijos reakcijų molekulinės lygtis ir jas išlyginkite elektronų balanso būdu.

5. Al tirpiname praskiestoje ir koncentruotoje šaltoje HNO_3 rūgštyje bei koncentruotame NaOH tirpale. Parašykite vykstančių oksidacijos–redukcijos reakcijų molekulinės lygtis ir jas išlyginkite elektronų balanso būdu.

6. Kodėl švinas netirpsta praskiestoje H_2SO_4 ir HCl rūgštyje?

7. Parašykite amfoterinių metalų reakcijų šarmuose pavyzdžius.

8. Kas yra metalų pasyvacija? Kurie metalai ir kuriose rūgštyse pasyvuojasi?

9. Į vieną indą su mėlynos spalvos vario sulfato tirpalu įmerkta geležies plokštelė, o į kitą – sidabro plokštelė. Kuriame inde tirpalo spalva palaipsniui išnyksta? Kodėl? Parašykite atitinkamų oksidacijos–redukcijos reakcijų molekulinės lygtis ir jas išlyginkite elektronų balanso būdu.

10. Na, Mg ir Fe tirpiname vandenyje. Parašykite vykstančių oksidacijos–redukcijos reakcijų molekulinės lygtis ir jas išlyginkite elektronų balanso būdu. Jei reakcija nevyksta, paaiškinkite kodėl.

6.3. Oksidacijos–redukcijos reakcijos vyksmo galimybės nustatymas

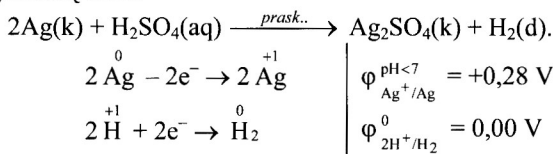
Oksidatoriaus ir reduktoriaus aktyvumas yra apibūdinamas oksidacijos–redukcijos reakcijų potencialų vertėmis (žr. priedų 5 ir 6 lenteles). Kuo potencialas didesnis, tuo labiau išreikštos medžiagos oksidacinės savybės. Oksidacijos–redukcijos reakcijos **vyksta**, kai oksidatoriaus ir reduktoriaus potencialų skirtumo vertė (**elektrovara**) yra teigiama: $E = \varphi_{\text{oks.}} - \varphi_{\text{red.}} > 0$.

Kuo oksidacijos–redukcijos potencialų skirtumo vertė didesnė, tuo reakcija vyksta intensyviau. Iš dviejų galimų oksidacijos–redukcijos procesų vyksta tas, kurio metu susidaro didesnis oksidacijos–redukcijos potencialų skirtumas.

1 pvz. Naudodami oksidacijos–redukcijos reakcijų potencialų vertes, apskaičiuokite, kodėl sidabras netirpsta praskiestoje sulfato (sieros) rūgštyje.

Sprendimas. Kadangi metalas tirpinamas rūgštyje, skaičiuojant potencialų skirtumą naudosime metalo potencialo vertę rūgščioje terpėje (žr. priedų 5 lentelę).

Jei sidabras tirptų praskiestoje sulfato rūgštyje, oksidacijos–redukcijos reakcijos lygtis būtų tokia:



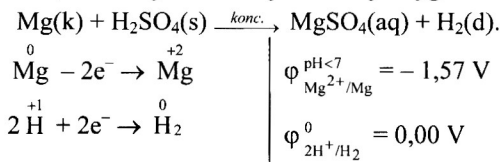
Potencialų skirtumas

$$E = \varphi_{\text{oks}} - \varphi_{\text{red}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\text{pH}<7} = 0,00 \text{ V} - (+0,28 \text{ V}) = -0,28 \text{ V}.$$

Kadangi potencialų skirtumo vertė neigiama ($E < 0$), reakcija nevyksta.

2 pvz. Naudodami oksidacijos–redukcijos reakcijų potencialų vertes, įrodykite, kad tirpinant magnį koncentruotoje sulfato (sieros) rūgštyje išsiskiria ne H_2 , bet H_2S ?

Sprendimas. Jei magniui tirpstant koncentruotoje sulfato rūgštyje išsiskirtų vandenilis, oksidacijos–redukcijos reakcijos lygtis būtų tokia:

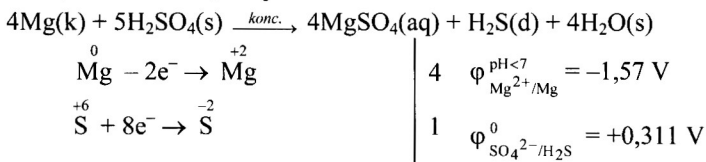


Potencialų skirtumas

$$E_1 = \varphi_{\text{oks}} - \varphi_{\text{red}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\text{pH}<7} = 0,00 \text{ V} - (-1,57 \text{ V}) = 1,57 \text{ V}.$$

Kadangi $E_1 > 0$, reakcija galima.

Tarkime, kad skirsis H_2S dujos.



arba $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ | (priedų 6 lentelė)

Potencialų skirtumas

$$E_2 = \varphi_{\text{oks}} - \varphi_{\text{red}} = \varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}}^0 - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\text{pH} < 7} = 0,311 \text{ V} - (-1,57 \text{ V}) = 1,881 \text{ V}.$$

Antruoju atveju potencialų skirtumas yra didesnis nei pirmuoju atveju ($E_2 > E_1$), todėl vyksta antroji reakcija ir skiriasi H_2S dujos.

Savikontrolės klausimai

1. Naudodami oksidacijos–redukcijos reakcijų potencialų vertes, apskaičiuokite, kas skiriasi tirpinant sidabrą praskiestoje nitrato rūgštyje: vandenilis ar NO?

2. Naudodami oksidacijos–redukcijos reakcijų potencialų vertes, apskaičiuokite, kas skiriasi tirpinant geležį praskiestoje nitrato rūgštyje: vandenilis ar NH_4NO_3 ?

3. Naudodami oksidacijos–redukcijos reakcijų potencialų vertes, apskaičiuokite, kas skiriasi tirpinant aliuminį karštoje koncentruotoje nitrato rūgštyje: vandenilis ar NO_2 ?

4. Naudodami oksidacijos–redukcijos reakcijų potencialų vertes, apskaičiuokite, kodėl sidabras netirpsta praskiestoje sulfato rūgštyje, bet tirpsta praskiestoje nitrato rūgštyje?

5. Naudodami oksidacijos–redukcijos reakcijų potencialų vertes, apskaičiuokite, kas skiriasi tirpinant kalcį koncentruotoje nitrato rūgštyje: vandenilis ar N_2O ?

6. Naudodami oksidacijos–redukcijos reakcijų potencialų vertes, apskaičiuokite, kas skiriasi tirpinant chromą karštoje koncentruotoje nitrato rūgštyje: vandenilis ar NO_2 ?

7. Naudodami oksidacijos–redukcijos reakcijų potencialų vertes, apskaičiuokite, kas skiriasi tirpinant varį koncentruotoje nitrato rūgštyje: vandenilis ar NO_2 ?

8. Naudodami oksidacijos–redukcijos reakcijų potencialų vertes, apskaičiuokite, kas skiriasi tirpinant nikelį karštoje koncentruotoje sulfato rūgštyje: vandenilis ar SO_2 ?

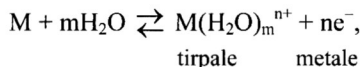
9. Ar gali išstumti sidabras cinką iš cinko nitrato tirpalo? Ar išstums cinkas sidabrą iš sidabro nitrato tirpalo? Apskaičiuokite reakcijų elektrovaras.

10. Naudodami oksidacijos–redukcijos reakcijų potencialų vertes, apskaičiuokite, kas skiriasi tirpinant alavą praskiestoje nitrato rūgštyje: vandenilis ar NH_4NO_3 ?

7. Elektrochemija

7.1. Elektrodiniai potencialai ir elektrovara

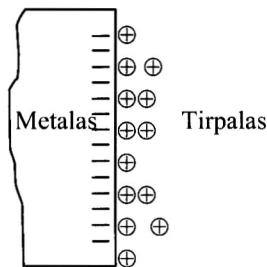
Įmerkus metalo plokštelę į vandenį, katijonai prie metalo paviršiaus, veikiant polinėms vandens molekulėms, hidratuojasi ir pereina į tirpalą. Metalo paviršiuje susidaręs elektronų perteklius suteikia jam neigiamąjį krūvį. Tarp hidratuotų metalo katijonų tirpale ir metalo paviršiaus susidaro elektrostatinė trauka. Nusistovi dinaminė pusiausvyra:



čia n – elektronų skaičius;

M – metalas;

m – vandens molekulių skaičius hidratuotame metalo katijone.

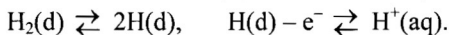


7.1 pav. Dvigubojo elektrinio sluoksnio schema

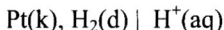
Tarp metalo ir tirpalo susidaro **dvigubasis elektrinis sluoksnis**, kuris turi tam tikrą potencialų skirtumą, vadinamą **elektrodinio potencialu**. Elektrodiniai potencialai priklauso nuo daugelio faktorių (metalo prigimties, tirpalo koncentracijos, temperatūros ir kt.). Kadangi absoliučios elektrokinio potencialo vertės išmatuoti negalima, naudojami pagalbiniai lyginamieji elektrodai. Naudojant vandenilio lyginamąjį elektrodą, nustatomi metalų standartiniai elektrodiniai potencialai φ_M^0 (žr. priedų 5 lentelę).

Metalo standartinis elektrodinis potencialas (φ^0) yra jo elektrodinis potencialas, gautas įmerkus metalą į jo druskos 1 mol/l koncentracijos tirpalą. Šis potencialas yra išmatuojamas, naudojant **standartinį vandenilio elektrodą**. Standartinio vandenilio potencialo vertė 25 °C temperatūroje yra

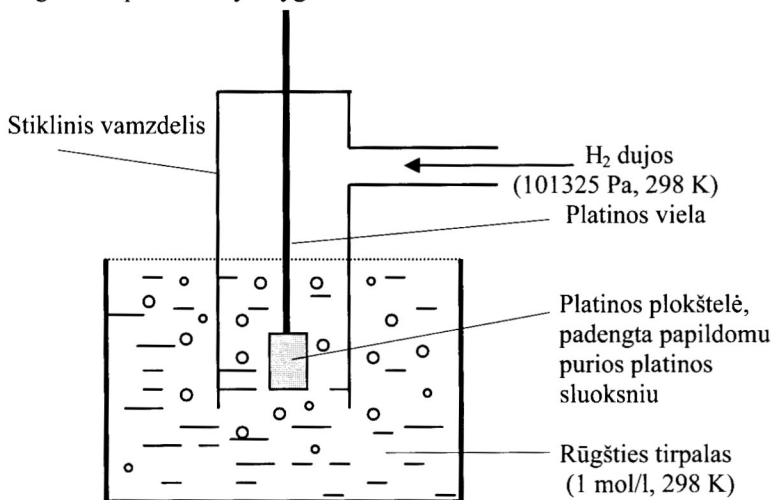
lygi nuliui ($\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$). Jis sudarytas iš platinos plokštelės, padengtos puriu platinos sluoksniu (paviršiui padidinti), kuri įmerkta į sieros rūgšties tirpalą, kuriame vandenilio jonų efektyvioji koncentracija $a = 1$ mol/l. Pro tirpalą leidžiamos 298 K temperatūros ir 101325 Pa slėgio vandenilio dujos; kurias platina adsorbuoja. Dalis vandenilio dujų virsta atomais ir jonizuojasi:



Toks elektrodas veikia tarytum vandenilio dujų elektrodas ir žymimas taip:



Potencialų skirtumo tarp vandeniliu prisotintos platinos plokštelės ir sieros rūgšties tirpalo vertė yra lygi nuliui.



7.2 pav. Standartinio vandenilio elektrodo schema

Metalų elektrodų potencialai išmatuojami, sudarius galvaninį elementą. **Galvaniniai elementai** (GE) yra prietaisai, kuriuose cheminė oksidacijos–redukcijos reakcijų energija paverčiama elektros energija. Oksidacijos–redukcijos reakcija, kuri charakterizuoja galvaninio elemento darbą, vyksta ta kryptimi, kurioje elemento elektrovara turi teigiamą vertę.

Galvaninio elemento **elektrovara** (E) apskaičiuojama iš katodo potencialo atėmus anodo potencialą:

$$E = \varphi_k - \varphi_a,$$

čia φ_k – didesnę potencialo vertę turinčio metalo elektrodo potencialas;

čia φ_a – mažesnę potencialo vertę turinčio metalo elektrodo potencialas;

Metalo elektrodo potencialas priklauso nuo tirpalo savybių. Jei elektrodas sudaromas iš metalo ir tirpalo, kuriame to metalo jonų nėra, tai jo potencialas skiriasi nuo standartinio elektrodo potencialo vertės. Priedų 5 lentelėje nurodytos kai kurių metalų standartinių elektrodų potencialų (φ^0) ir jų elektrodų potencialų ne savo druskų tirpaluose vertės.

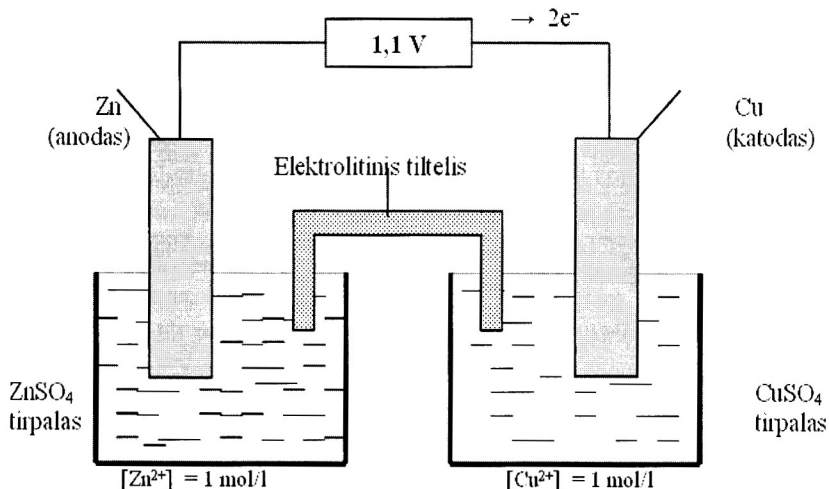
7.2. Danielio–Jakobio tipo galvaniniai elementai

Danielio–Jakobio tipo galvaninis elementas – tai toks elementas, kuriame du skirtingų metalų elektrodai įmerkti į tų metalų druskų tirpalus ($a = 1 \text{ mol/l}$), sujungtus vamzdeliu, užpildytu elektrolitu. **Toliau laikysime, kad efektyvioji koncentracija a yra lygi molinei koncentracijai C_M .**

Vykstantiems GE procesams paaiškinti pasinaudosime orginaliu Danielio–Jakobio GE. Jis sudarytas iš cinko ir vario plokštelių, įmerktų į šių metalų jonų (cinko ir vario druskų) tirpalus (7.3 pav.). Šio GE elektrocheminė schema užrašoma taip:

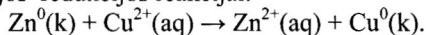


Vertikalus brūkšnelis nurodo ribinį paviršių tarp metalo ir tirpalo, o du brūkšneliai – ribą tarp dviejų skystų fazių (jungiantį tirpalus vamzdelį, užpildytą elektrolitu).

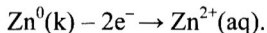


7.3 pav. Danielio–Jakobio galvaninio elemento schema

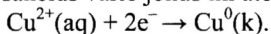
Elektros srovė šiame GE atsiranda vykstant šiai elektros srovę gaminančiai oksidacijos–redukcijos reakcijai:



Kadangi cinko standartinio elektrodo potencialo vertė yra mažesnė (elektroneigiamesnė) už vario standartinio elektrodo potencialo vertę, cinko elektrodas yra neigiamasis GE elektrodas – **anodas**. Jo paviršiuje esantys cinko atomai jonizuojasi:



Cinko plokštelė laidininku sujungta su vario plokšte, todėl elektronai, susidarę vykstant šiai reakcijai, nesikaupia plokštelės paviršiuje, o išorine grandine teka į vario plokštelę. Šie elektronai vario plokštelės – **katodo** – paviršiuje redukuoja tirpale esančius vario jonus iki atomų:



Susidaręs grandinėje elektronų srautas (elektros srovė) gali būti panaudotas darbui atlikti. Taigi, GE elektros energija yra ant abiejų elektrodų vykstančių elektrocheminių procesų išdava.

Išjungus išorinę grandinę, elektrocheminiai procesai nenutrūksta (metallų elektrodai atiduoda arba prisiunčia elektronus), bet, kadangi elektros srovė neteka ($I = 0$), sistemoje nusistovi dinaminė pusiausvyra. Elektrodų pusiausvyrų potencialų skirtumas, kai išorinė grandinė išjungta, vadinama pagrindine GE charakteristika — **elektrovara**. Ji žymima simboliu E ir matuojama voltais (V):

$$E = \varphi_{\text{oks}} - \varphi_{\text{red}} = \varphi_{\text{k}} - \varphi_{\text{a}},$$

čia φ_{oks} – oksidatoriaus (katodo) pusiausviris potencialas;

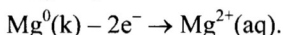
φ_{red} – reduktoriaus (anodo) pusiausviris potencialas.

1 pvz. Pateikite galvaninio elemento, sudaryto iš magnio ir nikelio plokštelių, įmerktų į šių metallų atitinkamus 1 mol/l koncentracijos druskų tirpalus, elektrocheminę schemą. Kuris metallas bus anodas, o kuris katodas? Parašykite šiame galvaniniame elemente vykstančias oksidacijos–redukcijos reakcijas ir apskaičiuokite jo elektrovarą.

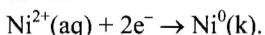
Sprendimas. Šio galvaninio elemento elektrocheminė schema:



Magnis yra anodas ir prie jo vyksta oksidacijos procesas, nes jo elektrodo potencialo vertė mažesnė ($\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37 \text{ V}$),



Nikelis yra katodas ir prie jo vyksta redukcijos procesas, nes jo elektrodo potencialo vertė didesnė ($\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ V}$),



Oksidacijos–redukcijos reakcija, kuri vyksta veikiant galvaniniam elementui, gaunama sudėjus anodinio ir katodinio procesų lygtis:



Kadangi metalų jonų koncentracija lygi 1 mol/l, tai elektrovarą apskaičiuojame pagal metalų standartinių elektrodų potencialų skirtumą:

$$E = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -0,25 \text{ V} - (-2,37) \text{ V} = 2,12 \text{ V}.$$

Metalo elektrodo potencialas φ priklauso nuo jo jonų koncentracijos tirpale. Jei metalo jonų koncentracija tirpale nėra lygi 1 mol/l, metalo elektrodo potencialo vertė apskaičiuojama pagal **Nernsto lygtį**:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{M}^{n+}},$$

čia φ^0 – metalo standartinio elektrodo potencialas;

n – elektronų, dalyvaujančių procese, skaičius;

$C_{\text{M}^{n+}}$ – hidratuotų metalo jonų koncentracija tirpale, mol/l.

2 pvz. Magnio standartinis elektrodo potencialas $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37 \text{ V}$. Ar pasikeis magnio potencialas, jei jį išmatuosime tirpale, kuriame magnio jonų koncentracija yra 0,01 mol/l?

Sprendimas. Pagal Nernsto lygtį apskaičiuojame magnio elektrodo potencialą sąlygoje nurodytos koncentracijos tirpale:

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ V} + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -2,429 \text{ V}.$$

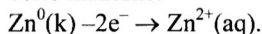
Išvada: praskiedus tirpalą, magnio elektrodo potencialas sumažėjo ir jis tapo aktyvesnis.

3 pvz. Pateikite galvaninio elemento, sudaryto iš dviejų cinko plokštelių, įmerktų į šių metalų atitinkamus 1 mol/l ir 0,001 mol/l koncentracijos ZnSO_4 druskų tirpalus, schemą. Kuris metalas bus anodas, o kuris – katodas? Parašykite šiame galvaniniame elemente vykstančias oksidacijos–redukcijos reakcijas ir apskaičiuokite jo elektrovarą.

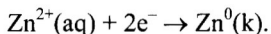
Sprendimas. Cinko įmerktą į 1 mol/l druskos tirpalą elektrodo potencialas bus lygus standartiniai cinko elektrodo potencialo vertei: $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$. Cinko elektrodo, esančio praskiestame tirpale, potencialas pasikeis:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V} + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = -0,8485 \text{ V} \sim -0,849 \text{ V}.$$

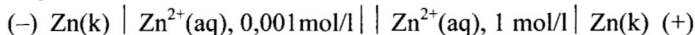
Cinkas 0,001 mol/l druskos tirpale yra anodas ir prie jo vyksta oksidacijos procesas, nes jo potencialo vertė mažesnė:



Cinkas 1 mol/l druskos tirpale yra katodas ir prie jo vyksta redukcijos procesas, nes jo potencialas elektroteigiamiesnis ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$):



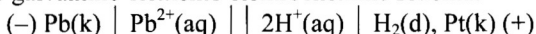
Šio galvaninio elemento elektrocheminė schema ir elektrovara:



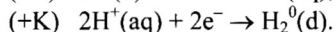
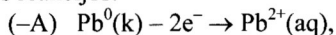
$$E = \varphi_{\text{k}} - \varphi_{\text{a}} = -0,76 \text{ V} - (-0,849) \text{ V} = 0,089 \text{ V}.$$

4 pvz. Galvaninio elemento, sudaryto iš vandenilio standartinio elektrodo ir švino plokštelės, įmerkto į švino druskos tirpalą, elektrovara yra 0,307 V. Apskaičiuokite Pb^{2+} jonų koncentraciją. Parašykite galvaninio elemento elektrocheminę schemą ir ant elektrodų vykstančių reakcijų lygtis.

Sprendimas. Švinas yra anodas, nes standartinis elektrodo potencialas (priedų 5 lentelė) yra mažesnis (elektroteigiamiesnis), o vandenilio elektrodas – katodas. Šio galvaninio elemento elektrocheminė schema:



Veikiant GE vyksta šios reakcijos:



Šio galvaninio elemento elektrovara:

$$E = \varphi_{\text{k}} - \varphi_{\text{a}}; \quad 0,307 \text{ V} = 0,0 - \varphi_{\text{a}}; \quad \varphi_{\text{a}} = -0,307 \text{ V}.$$

Pagal Nernsto lygtį apskaičiuojame Pb^{2+} jonų koncentraciją:

$$\varphi_{\text{a}} = \varphi_{\text{a}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{M}},$$

$$-0,307 \text{ V} = -0,13 \text{ V} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{M}},$$

$$\lg C_{\text{M}} = (-0,307 + 0,13) : \frac{0,059}{2} = -6;$$

$$C_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol/l}.$$

5 pvz. Ar veiks galvaninis elementas originaliame Danielio–Jakobio galvaniniame elemente pakeitus vario elektrodą kito metalo elektrodu?

Sprendimas. Pakeitus varį bet kuriuo metalu, kurio standartinis elektrodo potencialas yra didesnis (elektroteigiamiesnis) nei cinko, pvz.: Fe, Ni, Pt, galvaninis elementas veiks.

Pastaba. Būtina sąlyga, kad GE veiktų: $E = \varphi_{\text{k}} - \varphi_{\text{a}} > 0$. Jei $E < 0$ galvaninis elementas neveikia.

Savikontrolės klausimai

1. Sudarykite elektrocheminę schemą ir parašykite ant elektrodų vykstančių reakcijų lygtis GE, kuriame viena vario plokštelė įmerkta į 0,1

mol/l $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tirpalą, o kita – į 0,001 mol/l $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tirpalą. Apskaičiuokite GE elektrovarą. Ats.: 0,059 V.

2. Sudarykite elektrocheminę schemą ir parašykite ant elektrodų vykstančių reakcijų lygtis GE, kuriame Al ir Ag plokštelės įmerktos į savo druskų tirpalus, kuriuose $C_{M^{n+}} = 1$ mol/l. Apskaičiuokite GE elektrovarą. Ar pasikeis GE elektrovara, jei druskų tirpalus praskiesime 10 kartų? Ats.: 2,46 V.

3. Apskaičiuokite magnio jonų koncentraciją mol/l, jei magnio plokštelę įmerkus į jo druskos tirpalą, magnio elektrodo potencialas tampa $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,41$ V. Ats.: $C_{\text{Mg}^{2+}} = 4,4 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

4. Sudarykite dvi Danielio–Jakobio tipo GE schemas, kurių vienoje geležis būtų katodas, o kitoje – anodas. Parašykite šiuose GE prie anodo ir katodo vykstančių procesų reakcijų lygtis bei apskaičiuokite jų elektrovaras.

5. Sudarykite GE schemą, jei veikiančio galvaninio elemento oksidacijos–redukcijos reakcija:

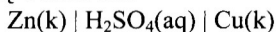


Parašykite ant katodo ir anodo vykstančių elektrocheminių procesų lygtis. Apskaičiuokite šio GE elektrovarą, jei $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ mol/l, $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01$ mol/l. Ats.: 0,75 V.

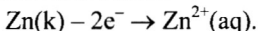
7.3. Voltos tipo galvaniniai elementai

Voltos tipo galvaniniai elementai (jie dar vadinami koroziniais galvaniniais elementais) – tai tokie elementai, kuriuose skirtingų metalų plokštelės (elektrodai) yra įmerktos į tą patį elektrolito tirpalą, kuriame nėra elektrodo metalo jonų. Elektrolito terpė gali būti neutrali, rūgšti ar bazinė. Šiuo atveju metalų elektrodų potencialai nustatomi ne jų druskų tirpaluose ir priklauso nuo elektrolito terpės (priedų 5 lentelė).

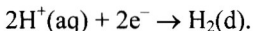
Panagrinėkime originalų Voltos GE:



Veikiant šiam elementui, cinkas, kaip aktyvesnis metalas (jo potencialas elektroneigiamesnis), tirpsta ir būna anodu:

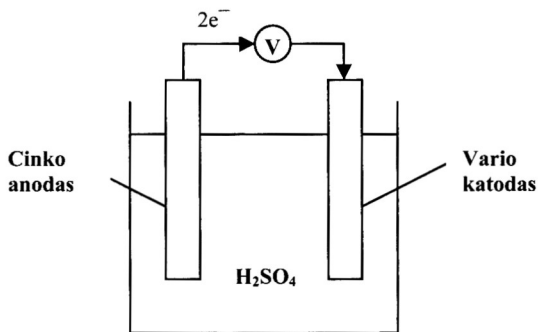


Iš cinko elektronai laidu pereina į varį (katodą). Vario paviršiuje išsikrauna tirpale esantys H^+ jonai:



Voltos tipo elemento bendroji reakcijos lygtis tokia:

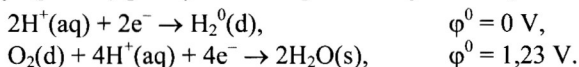




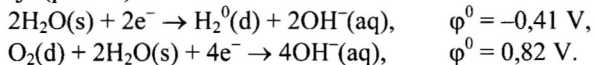
7.4 pav. Voltos galvaninio elemento schema

Ant anodo vyksta oksidacijos reakcija, t.y. anodo metalas atiduoda elektronus, o ant katodo paviršiaus vyksta elektronų prijungimo (depolarizacijos) reakcija. Depolarizacijos reakcija ant šio elektrodo paviršiaus priklauso nuo elektrolito terpės ir tirpale esančių depolarizatorių. Depolarizatoriai yra molekulės arba jonai, kurie elektrocheminio proceso metu prijungia elektronus.

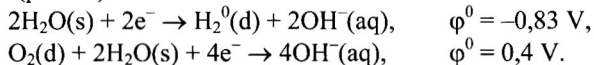
Rūgščioje terpėje ($\text{pH} < 7$) gali vykti šios depolarizacijos reakcijos:



Neutralioje terpėje ($\text{pH} = 7$):

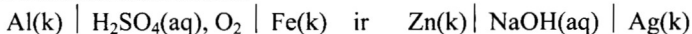


Bazinėje terpėje ($\text{pH} > 7$):



Jei elektrolite yra ištirpusio deguonies, jis bus oksidatorius reakcijoje ant katodo, jei deguonies nėra – vyks vandenilinės depolarizacijos reakcija.

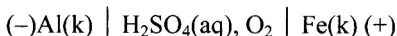
1 pvz. Parašykite, kokios reakcijos vyksta ant anodo ir katodo, veikiant šiems galvaniniams elementams:



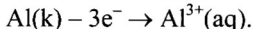
Kuris iš šių galvaninių elementų veiks efektyviau?

Sprendimas. Pirmajame galvaniniame elemente elektrolitu yra sieros rūgšties tirpalas, kuriame yra ištirpusio deguonies, todėl naudojamos aliuminio

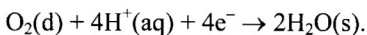
ir geležies elektrodų potencialų vertės rūgščioje terpėje: $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{pH}<7} = -0,50 \text{ V}$,
 $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{pH}<7} = -0,32 \text{ V}$.



Aluminio elektrodas yra anodas, aliuminis oksiduojasi:



Geležies elektrodas yra katodas, jo paviršiuje vyksta deguoninės depoliarizacijos reakcija:



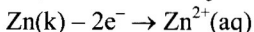
Šio galvaninio elemento elektrovara:

$$E = \varphi_{\text{oks}} - \varphi_{\text{red}} \cong \varphi_{\text{k}} - \varphi_{\text{a}} = -0,32 \text{ V} - (-0,50) \text{ V} = 0,18 \text{ V}.$$

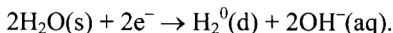
Antrajame galvaniniame elemente elektrolitas yra natrio hidroksido tirpalas, todėl naudojamų cinko ir sidabro elektrodų potencialų vertės bazinėje terpėje: $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{pH}>7} = -1,13 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\text{pH}>7} = +0,25 \text{ V}$.



Cinko elektrodas yra anodas, cinkas oksiduojasi:



Sidabro elektrodas yra katodas, jo paviršiuje vyksta vandenilinės depoliarizacijos reakcija:



Šio galvaninio elemento elektrovara:

$$E = \varphi_{\text{oks}} - \varphi_{\text{red}} \cong \varphi_{\text{k}} - \varphi_{\text{a}} = 0,25 \text{ V} - (-1,13) \text{ V} = 1,38 \text{ V}.$$

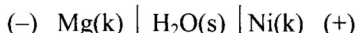
Antrojo galvaninio elemento elektrovara didesnė, taigi jis veiks efektyviau.

2 pvz. Vienas GE sudarytas iš nikelio ir magnio plokštelių, įmerkų į vandenį, kitas – iš šių plokštelių, įmerkų į praskiestą HNO_3 tirpalą. Sudarykite abiejų GE elektrochemines schemas ir parašykite ant elektrodų vykstančių procesų elektronines lygtis.

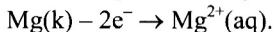
Sprendimas. Pirmajame galvaniniame elemente elektrolitu yra vanduo, kurio terpė neutrali. Elektrodų potencialų vertės neutralioje terpėje yra:

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\text{pH}=7} = -1,4\text{V}; \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\text{pH}=7} = -0,01\text{V}. \text{ Šio galvaninio elemento elektrocheminė}$$

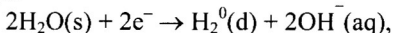
schema:



Magnio elektrodas yra anodas, magnis oksiduojasi:

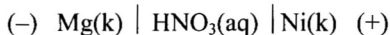


Nikelio elektrodas yra katodas, jo paviršiuje vyksta vandenilinės depoliarizacijos reakcija:

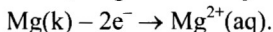


Antrajame galvaniniame elemente elektrolitas yra praskiestos HNO_3 tirpalas. Elektrodo potencialų vertės rūgščiame terpėje yra: $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\text{pH}<7} = -1,57 \text{ V}$;

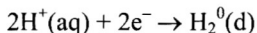
$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\text{pH}<7} = -0,03 \text{ V}$. Šio galvaninio elemento elektrocheminė schema:



Magnio elektrodas yra anodas, magnis oksiduojasi:

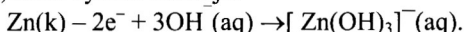


Nikelio elektrodas yra katodas, jo paviršiuje vyksta vandenilinės depoliarizacijos reakcija:



3 pvz. Ar veiks Voltos galvaninis elementas pakeitus jame sieros (sulfato) rūgštį natrio šarmo tirpalu?

Sprendimas. Kadangi cinko elektrodo potencialas baziniame tirpale $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\text{pH}>7} = -1,13 \text{ V}$, jis yra anodas ir cinkas oksiduojasi. Be to, Zn yra amfoterinis metalas, todėl vyks ši reakcija:



Vario elektrodo potencialas šarmo tirpale $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{pH}>7} = +0,03 \text{ V}$. Varis yra katodas, jo paviršiuje vyksta vandenilinės depoliarizacijos reakcija:



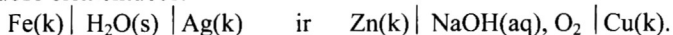
Šio galvaninio elemento elektrovara:

$$E = \varphi_{\text{oks}} - \varphi_{\text{red}} \cong \varphi_{\text{k}} - \varphi_{\text{a}} = 0,03 \text{ V} - (-1,13) \text{ V} = 1,16 \text{ V}.$$

GE elementas veiks.

Savikontrolės klausimai

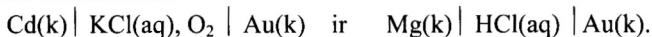
1. Parašykite, kokios reakcijos vyksta ant anodo ir katodo šiuose galvaniniuose elementuose:



Kuris iš šių galvaninių elementų veiks efektyviau?

2. Vienas galvaninis elementas sudarytas iš magnio ir alavo plokštelių, įmerktų į Na_2SO_4 tirpalą, kitas – iš šių plokštelių, įmerktų į H_2SO_4 tirpalą. Sudarykite abiejų galvaninių elementų elektrochemines schemas ir parašykite ant elektrodų vykstančių procesų lygtis.

3. Parašykite, kokios reakcijos vyksta ant anodo ir katodo šiuose galvaniniuose elementuose:



Kuris iš šių galvaninių elementų veiks efektyviau?

4. Vienas galvaninis elementas sudarytas iš magnio ir alavo plokštelių, įmerktų į KOH tirpalą, kitas – iš šių plokštelių, pamerkų į HCl tirpalą. Sudarykite abiejų galvaninių elementų elektrochemines schemas ir parašykite ant elektrodų vykstančių procesų lygtis.

5. Sudarykite du Voltos tipo galvaninius elementus, kurių viename chromo elektrodas būtų anodu, o kitame – katodu. Parašykite abiejų galvaninių elementų elektrochemines schemas ir ant elektrodų vykstančių procesų lygtis.

8. Metalų korozija

Korozija – metalų savaiminis irimas dėl metalų ir aplinkos cheminės ar elektrocheminės sąveikos.

Cheminė korozija vyksta neelektrolitų aplinkoje (sausose dujose aukštoje temperatūroje, skysčiuose – neelektrolituose, pvz., naftos produktuose ir t.t.).

Elektrocheminė korozija vyksta elektrolitų tirpaluose, drėgname ore, grunte arba vandenyje, susidarant koroziniams (Volto tipo) galvaniniams elementams.

Elektrocheminės korozijos pobūdis nepriklauso nuo elektrolito sluoksnio storio metalo paviršiuje, pakanka dešimčių nanometrų (nm) storio drėgmės plėvelės. Dėl potencialų skirtumo atskirose metalo paviršiaus vietose susidaro koroziniai **mikro- ir makrogalvaniniai elementai**. **Makrogalvaniniai elementai** gali susidaryti, jei metalas yra tirpale, kurio sudėtis įvairiose jo paviršiaus vietose skiriasi. Pvz., tai būdinga šiluminiams vamzdynams, neturintiems šiluminės vamzdynų izoliacijos nuo atraminių konstrukcijų. Tarp metalinės atramos ir plieninio vamzdžio, esančio dirvoje, susidaro makrogalvaniniai elementai. Kadangi plieno, esančio betone, potencialas didesnis (elektroteigiamesnis) už plieno dirvoje potencialą, todėl vamzdyno, esančio dirvoje, dalis yra anodas, o atraminė konstrukcija – katodas.

Mikrogalvaniniai elementai susidaro, kai yra:

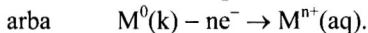
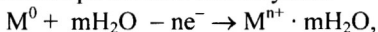
1) **kontaktas metalas–metalų junginys**. Pvz., $\text{Fe}-\text{Fe}_n\text{O}_m$; $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$. Kadangi bet kurioje terpėje $\varphi_{\text{metalų junginio}} > \varphi_{\text{metalų}}$, tai metalų junginys visuomet yra katodas;

2) **dvių skirtingų metalų**, kurių potencialai nevienodi, **kontaktas** arba lydinio vieta, kurioje yra didesnė elektroteigiamesnį potencialą turinčio metalo koncentracija, yra katodas;

3) **nelygaus metalo paviršiuje susidaro koncentraciniai galvaniniai elementai**.

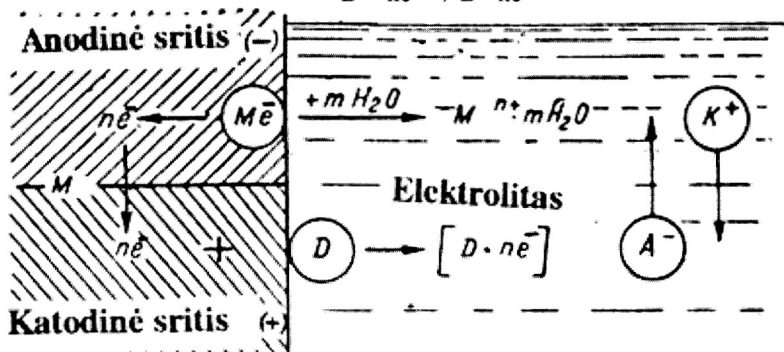
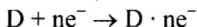
Elektrocheminėje korozijoje skiriami trys pagrindiniai procesai:

1 – anodinis. Tai hidratuotų metalų jonų susikaupimas elektrolite bei elektronų anodiniuose ploteliuose susidarymas:



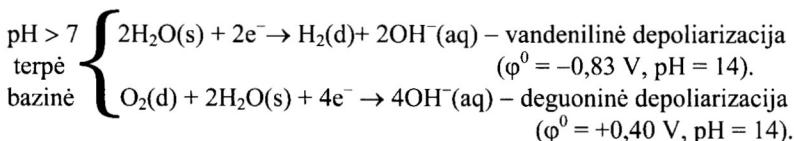
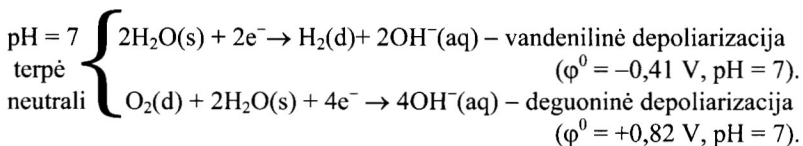
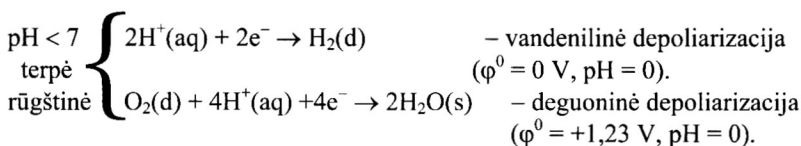
2 – elektronų tekėjimas metale iš anodinių plotelių į katodinius ir anionų (A^-) bei katjonų (K^+) maišymasis elektrolite;

3 – katodinis. Tai elektronų, atkeliavusių į katodinius plotelius, jungimasis su tirpale esančiais depoliarizatoriais D (jonais, atomais ar molekulėmis, prisijungiančiais elektronus):



8.1 pav. Elektrocheminės korozijos schema

Katodinės korozijos proceso reakcijos, kuriose elektronų prijungime dalyvauja ištirpęs deguonis, vadinamos **deguonine depoliarizacija**, o reakcijos, kuriose dalyvauja vandenilis – **vandeniline depoliarizacija**:

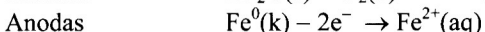
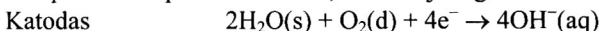


Iš depoliarizacijos lygčių galima daryti šias išvadas:

1) deguonies buvimas korozinėse terpėse žymiai padidina korozijos greitį;

2) nepriklausomai nuo terpės, vandenilinės ir deguoninės depoliarizacijos potencialų skirtumas $\Delta\phi = 1,23$ V. Tai reiškia, kad labiau tikėtina deguoninė depoliarizacija.

Medžiagos, gautos jonizuojantis metalams ir vykstant katodinei depoliarizacijai, vadinamos pirminiais korozijos produktais, o anodinis bei katodinis procesai – pirminiais. Pvz., koroduojant geležiai:

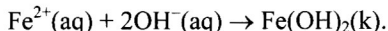


Prie anodo kaupiasi metalo jonai, o prie katodo tirpalas pašarmėja.

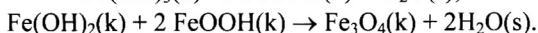
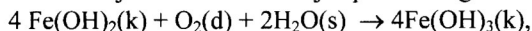
Susidarius pakankamai Fe^{2+} jonų koncentracijai, vyksta antriniai korozijos procesai:



Susidarę junginiai (pvz., metalų hidroksidai, oksidai) vadinami antriniais korozijos produktais:



Jei antriniai korozijos produktai netirpūs, tai jie padengia metalo paviršių ir korozijos procesas sulėtėja. Antriniai korozijos produktai gali toliau kisti:



Koroduojant plienui, jo paviršiuje susidaro rūdys (“raudonosios rūdys”): Fe_3O_4 ir FeOOH .

Panašiai korozijos produktai susidaro ir koroduojant kitiems metalams.

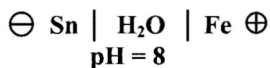
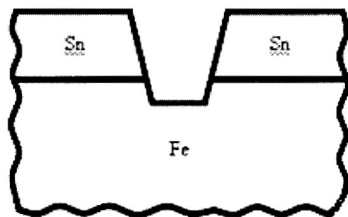
Sprendžiant šio skyriaus uždavinius, naudokite metalų įvairiuose tirpaluose potencialus, esančius priedų 5 lentelėje. **Korozijos procesą aiškinsime metodu „žingsnis po žingsnio“.**

1 pvz. Kaip vyksta pažeistos elektrolite, kurio $\text{pH} = 8$, alavuotos geležinės skardos korozija? Parašyti elektrochemines korozijos proceso lygtis.

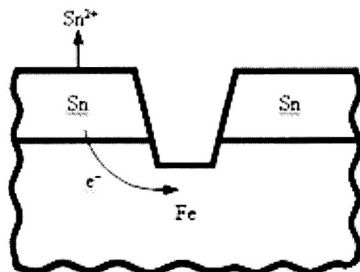
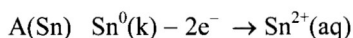
Sprendimas.

I žingsnis. Kadangi $\text{pH} = 8$, tai terpė silpnai bazinė. Potencialų lentelėje randame Sn ir Fe elektrodų potencialų vertes bazinėje terpėje: $\phi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^{\text{pH}>7} = -0,84$

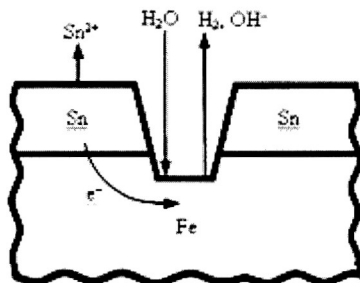
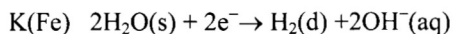
V, $\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{pH}>7} = -0,10$ V. Metalas, kurio elektrodo potencialo vertė šioje terpėje mažesnė, yra anodas (Sn), o kurio didesnė – katodas (Fe). Anodas rašomas kairėje sąlyginės schemos pusėje ir žymimas $\ominus$ ženklu, katodas – dešinėje pusėje ir žymimas $\oplus$ ženklu.

Sąlyginė galvaninio elemento schemaKorozijos schema

II žingsnis. Rašome anodinės elektrodinės reakcijos lygtį: koroduoja (tirpsta, oksiduojasi) elektroneigiamesnis metalas.

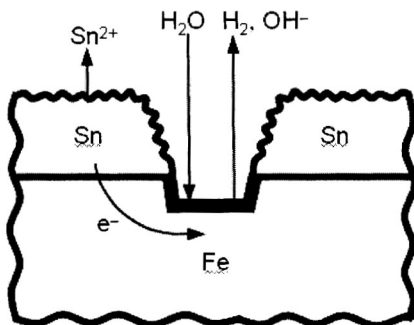


III žingsnis. Rašome katodinės elektrodinės reakcijos lygtį(is):

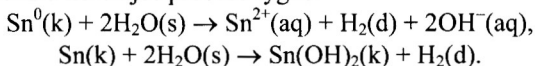


Vandens molekulės juda katodo (Fe) link ir jo paviršiuje prijungia elektronus (redukuojasi). Vandenilis skiriasi nuo katodo (Fe) paviršiaus.

IV žingsnis. Nurodome depoliarizacijos (elektronų prijungimo proceso) vietą. Ji žymima storesne linija (tai Fe), o korozijos vieta – Sn paviršius – vingiuota linija.



V žingsnis. Bendra korozijos proceso lygtis:



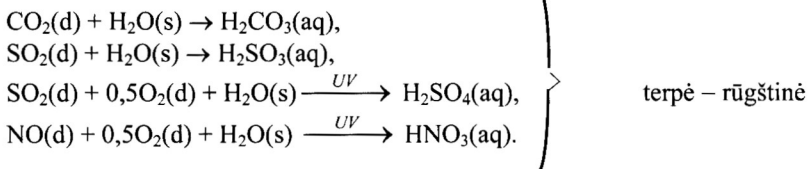
Susidaręs $\text{Sn}(\text{OH})_2^*$ nusėda alavuotos plieninės skardos paviršiuje ir dėl to korozijos greitis mažėja.

VI žingsnis. Apskaičiuojame korozinio (Volto tipo) galvaninio elemento elektrovą:

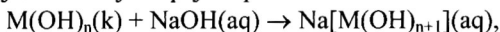
$$E = \varphi_{\text{oks}} - \varphi_{\text{red}} \cong \varphi_{\text{k}} - \varphi_{\text{a}} \cong -0,10 \text{ V} - (-0,84 \text{ V}) \cong 0,74 \text{ V}.$$

Tokio korozinio galvaninio elemento elektrovą nustatyta eksperimentu 0,71–0,72 V.

Jei vyksta atmosferinė korozija, tai terpės nustatymui rašome cheminių reakcijų, vykstančių atmosferoje, lygtis:



* Jei antriniai korozijos produktai yra amfoterinių metalų (Sn, Al, Zn ir Pb) hidroksidai, tai jie šarminėje terpėje tirpsta:

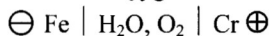


čia n – amfoterinio metalo valentingumas.

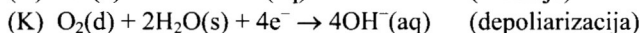
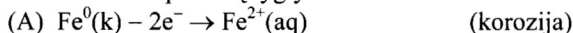
2 pvz. Kaip vyksta chromuotos geležies korozija drėgnoje atmosferoje? Parašykite anodinio ir katodinio procesų lygtis, nubraižykite korozijos schemą ir nurodykite korozijos bei depoliarizacijos vietas. Kokia tai danga?

Sprendimas. Chromo ir geležies elektrodiniai potencialai neutralioje terpėje: $\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\text{pH}=7} = -0,08 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\text{pH}=7} = -0,42 \text{ V}$. Geležies potencialo vertė yra mažesnė, ji susidariusiame koroziniame galvaniniame elemente taps anodu ir koroduos, o chromo (katodo) paviršiuje neutralioje terpėje, esant deguonies, vyks deguoninės depoliarizacijos reakcija.

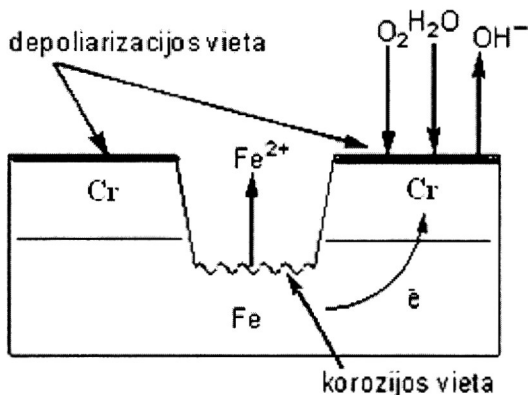
Korozinio galvaninio elemento sąlyginė schema:



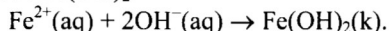
Anodinio ir katodinio procesų lygtys:



Korozijos schema:



Neutraliame tirpale Fe^{2+} su OH^- sudarys netirpų hidroksidą. Vadinasi, korozijos produktas bus $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



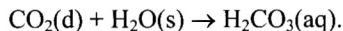
Apskaičiuojame korozinio (Volto tipo) galvaninio elemento elektrovarą:

$$E = \varphi_{\text{oks}} - \varphi_{\text{red}} \cong \varphi_k - \varphi_a \cong -0,08 \text{ V} - (-0,42 \text{ V}) \cong 0,34 \text{ V}.$$

Kadangi chromas korozijos metu yra katodas, tai ir jo danga plieno paviršiuje yra katodinė danga, kuri apsaugo geležį nuo korozijos tik tol, kol yra ištisinė, t.y. nepažeista.

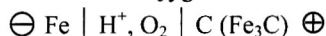
3 pvz. Kaip vyksta anglinio plieno (geležies lydinio su anglimi) korozija drėgnoje atmosferoje, kurioje yra O_2 ir CO_2 dujų? Parašykite anodinio ir katodinio procesų lygtis, nubraižykite korozijos schemą ir nurodykite korozijos bei depoliarizacijos vietas.

Sprendimas. Plienas yra Fe ir C (arba Fe_3C) lydinys. Kadangi vyksta atmosferinė korozija, tai terpei nustatyti rašome cheminių reakcijų, vykstančių atmosferoje, lygtis:

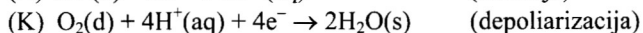
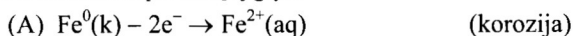


Vadinasi, terpė yra rūgšti. Kadangi bet kurioje terpėje $\varphi_{\text{Fe}_3\text{C}} > \varphi_{\text{Fe}}$, tai susidariusiame koroziniame galvaniniame elemente Fe taps anodu ir koroduos, o C (arba Fe_3C) bus katodu ir jo paviršiuje rūgščioje terpėje esant deguonies, vyks deguoninės depoliarizacijos reakcija.

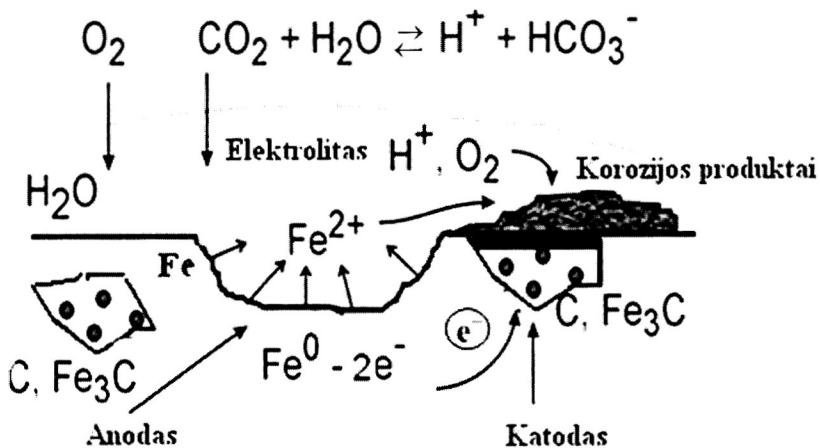
Korozinio galvaninio elemento sąlyginė schema:



Anodinio ir katodinio procesų lygtys:

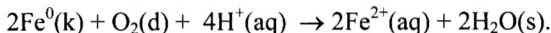


Korozijos schema pateikta 8.2 pav.



8.2 pav. Plieno korozijos schema rūgščioje terpėje

Kadangi elektronų, dalyvaujančių elektrodinėse reakcijose, skaičius skiriasi, tai surandame bendrą daugiklį ir parašome bendrąją korozijos proceso lygtį:



Toliau vyksta antriniai korozijos procesai (žr. 84 psl.).

Panašiai reikėtų aprašyti korozijos procesą, kai koroduoja kitų metalų lydiniai.

Savikontrolės klausimai

1. Kaip ore koroduoja alavuota geležis ir alavuotas varis, pažeidus dangas? Parašykite korozijos anodinių ir katodinių procesų elektrochemines lygtis. Nubraižykite korozijos schemą ir nurodykite korozijos bei depoliarizacijos vietas. Kokia tai danga (anodinė ar katodinė)? Kuriuo atveju korozija vyks greičiau?

2. Parašykite žalvario (vario-cinko lydinio) korozijos drėgname ore ir druskos rūgštyje anodinio bei katodinio procesų elektrochemines lygtis su deguonine depoliarizacija. Nubraižykite korozijos schemą ir nurodykite korozijos bei depoliarizacijos vietas. Kokie korozijos produktai susidaro?

3. Kaip vyksta geležies, padengtos nikeliu, korozija rūgščioje terpėje, kurioje nėra deguonies? Parašykite korozijos anodinių ir katodinių procesų elektrochemines lygtis. Nubraižykite korozijos schemą ir nurodykite korozijos bei depoliarizacijos vietas. Kokia tai danga (anodinė ar katodinė)?

4. Kodėl chemiškai gryna geležis atsparesnė korozijai nei techniškoji geležis? Parašykite techniškosios geležies korozijos drėgname ore anodinio ir katodinio procesų elektrochemines lygtis. Nubraižykite korozijos schemą ir nurodykite korozijos bei depoliarizacijos vietas.

5. Parašykite chromu padengtos geležinės plokštelės korozijos elektrochemines lygtis šarminėje ir rūgščioje terpėse, kuriose yra ištirpusio deguonies. Nubraižykite korozijos schemą ir nurodykite korozijos ir depoliarizacijos vietas. Kurioje terpėje korozijos procesas intensyvesnis?

6. Kaip vyksta kadmiuotos geležies atmosferinė korozija, dangą pažeidus? Parašykite anodinio ir katodinio proceso elektronines lygtis (ore yra N_2 , O_2 , CO_2 ir H_2O garų). Nubraižykite korozijos schemą ir nurodykite korozijos bei depoliarizacijos vietas. Kokia tai danga (anodinė ar katodinė)? Kodėl?

7. Kaip vyksta švinu padengtos geležies atmosferinė korozija, dangą pažeidus? Parašykite anodinio ir katodinio proceso elektrochemines lygtis (ore yra N_2 , O_2 , CO_2 ir H_2O garų). Nubraižykite korozijos schemą ir nurodykite korozijos bei depoliarizacijos vietas. Kokia tai danga (anodinė ar katodinė)? Kodėl?

8. Du plieniniai lakštai sutvirtinti varine kniede. Parašykite anodinio ir katodinio proceso elektrochemines lygtis neutralioje terpėje, esant deguonies. Nubraižykite korozijos schemą ir nurodykite korozijos ir depoliarizacijos vietas. Kuriuo metalu pakeistumėte varinę kniedę, kad korozija vyktų lėčiau?

9. Elektrolizė

Oksidacijos–redukcijos procesas, vykstantis ant elektrodų, leidžiant nuolatinę elektros srovę per elektrolito tirpalą arba lydalą, vadinamas **elektrolize**. Elektrolizės būdu nusodintos metalo dangos vadinamos **galvaninėmis** arba **galvanosteginėmis**. Elektrolizė gali būti panaudota ir įvairioms medžiagoms gauti (pavyzdžiui, vandeniliui, chlorui, deguoniui, šarmams), metalams oksiduoti, jų paviršiams poliruoti, frezuoti ir pan.

Elektrodas, sujungtas su teigiamuoju elektros šaltinio poliumi, yra **anodas** ir prie jo, leidžiant elektros srovę, vyksta oksidacijos (elektronų atidavimo) procesas. Elektrodas, sujungtas su neigiamuoju elektros šaltinio poliumi, yra **katodas** ir prie jo vyksta redukcijos (elektronų prijungimo) procesas.

Dėmesio: elektrodų žymėjimui elektrolizėje ir galvaniniuose elementuose yra vienodi, tačiau rašomi skirtingi krūvio ženklai:

Elektrolizė

		Anodas			GE
$\oplus$	$\leftarrow$	Oksidacija	$\rightarrow$	$\ominus$	$(\varphi_a < \varphi_k)$
$\ominus$	$\leftarrow$	Redukcija	$\rightarrow$	$\oplus$	
		Katodas			

9.1. Elektrocheminiai procesai prie anodo

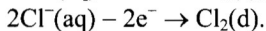
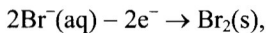
Elektrolizėje naudojami anodai skirstomi į 2 rūšis: **tirpiuosius ir netirpiuosius (arba inertinius)**. **Tirpieji anodai** gaminami iš to metalo, kurio druska sudaro pagrindinį elektrolito komponentą. Tuomet tirpūs anodai–metalai tirpsta (oksiduojasi), ir metalo jonai pereina į tirpalą. **Naudojant tirpiuosius anodus, metalo jonų koncentracija elektrolite mažai kinta ($C_{el} \sim \text{const.}$)**. Dėl to elektrolizeriaus (elektrolizės įrenginys) darbo laikas, nekeičiant elektrolito, beveik neribotas. Pavyzdžiui:

Pagrindinis elektrolito komponentas	Anodinė reakcija
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}^0(\text{k}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq})$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}^0(\text{k}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$
$\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^0(\text{k}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}^0(\text{k}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$

Kai **anodas yra inertinė**, su elektrolitu nereaguojanti medžiaga (grafitas C, platina Pt, auksas Au, ar lydiniai, pvz., Pb + 1 % Ag), tai tokie

netirpūs anodai patys nedalyvauja oksidacijos procese. Jie yra tik elektros srovės laidininkai, kurių paviršiuje oksiduojasi anijonai ir molekulės. Oksiduojasi tos dalelės, kurioms oksiduotis reikia mažiau energijos, t.y. kurioms užtenka mažiau teigiamos anodo potencialo vertės.

1 pvz. Elektrolite yra tik deguonies neturintys anijonai Cl^- ir Br^- , kurių standartiniai potencialai: $\varphi_{2\text{Br}^-/\text{Br}_2}^0 = +1,07 \text{ V}$; $\varphi_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 = +1,36 \text{ V}$. Vadinasi, pirmiausiai oksiduosis bromido anijonai Br^- , o vėliau chlorido anijonai Cl^- :



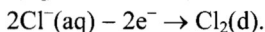
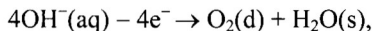
2 pvz. Elektrolite yra deguonies turintis hidroksido anijonas OH^- ir chlorido anijonas Cl^- , kurių standartiniai potencialai:

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 = +0,4 \text{ V} \quad (\text{pH} = 14),$$

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 = +0,82 \text{ V} \quad (\text{pH} = 7),$$

$$\varphi_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 = +1,36 \text{ V}.$$

Kadangi nepriklausomai nuo terpės pH vertės, hidroksido anijono OH^- virtimo į O_2 standartinis potencialas yra mažesnis, tai turėtų oksiduotis OH^- , o vėliau chloridas:



Tačiau dėl **deguonies viršįtampio** (η_{O_2}) pirmiausia oksiduosis chloridas, o tik po to deguonis. *Deguonies viršįtampis – tai papildomas pasipriešinimas deguonies oksidacijai daugelio metalų paviršiuje.* Jis priklauso nuo anodinės srovės tankio i_a ($i_a = \frac{I}{S_A}$, A/dm^2), elektrolito

temperatūros ir elektrodo rūšies. Deguonies viršįtampis ant anodo kinta nuo 0,7 iki 1,3 V, pavyzdžiui, ant Pt jis yra 1,3 V:

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = \eta_{\text{O}_2} + \varphi_{\text{O}_2}^0 = 1,3 \text{ V} + 0,82 \text{ V} = 2,12 \text{ V},$$

$$\varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = \eta_{\text{O}_2} + \varphi_{\text{O}_2}^0 = 1,3 \text{ V} + 0,4 \text{ V} = 1,7 \text{ V}.$$

Išvada: oksidacijos procesas netirpaus anodo paviršiuje priklauso nuo anijono sudėties.

Lentelė. Deguonies viršįtampio vertės, V

Metalas	Srovės tankis	
	10 A/dm ²	0,1 A/dm ²
Pt (blizganti)	0,29	0,71
Pt (platinuota)	0,04	—
Au	0,59	0,65
Fe	0,82	1,08
Ag	0,88	0,97
Cu	0,85	1,05
Zn	1,06	1,75
Hg	1,07	—
Pb	1,18	1,45
C	0,98	1,18

Jei elektrolite yra deguonies neturinčių anijonų (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}), tai šie anijonai patys oksiduojasi, o kai elektrolite yra deguoninių rūgščių anijonų (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) ir jis rūgštus (pvz., H_2SO_4 , HNO_3) ar neutralus (NaNO_3 , K_2SO_4), tuomet oksiduojasi ne patys anijonai, bet vandens molekulės, nes jų oksidacijai reikia mažiau energijos.

Pagal mažėjantį polinkį oksiduotis ant anodo, kai kuriuos anijonus ir vandenį galima surašyti į eilę:



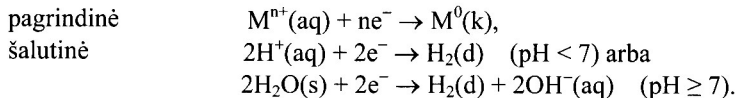
Eilės Nr.	Reakcija	φ^0 , V	Išsiskyrimo potencialas $\varphi^0 + \eta_{\text{O}_2}$, V
1	$\text{S}^{2-}(\text{aq}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}(\text{k})$	-0,47	-0,47
2	$2\text{I}^-(\text{aq}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2(\text{k})$	+0,53	+0,53
3	$2\text{Br}^-(\text{aq}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2(\text{s})$	+1,07	+1,07
4	$2\text{Cl}^-(\text{aq}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{d})$	+1,36	+1,36
5	$4\text{OH}^-(\text{aq}) - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{d}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	+0,4	+0,4 + 1,3 = 1,7
6	$2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{d}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$	+1,23	+1,23 + 1,3 = 2,53
7	$2\text{F}^-(\text{aq}) - 2\text{e}^- \rightarrow \text{F}_2(\text{d})$	+2,85	IŠ LYDALŲ
8	SO_4^{2-} ; PO_4^{3-} ; NO_3^- ; CO_3^{2-} ; ClO_4^- Pvz. $2\text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Didelės teigiamos vertės	$\varphi^0 + \eta_{\text{O}_2}$ IŠ LYDALŲ

9.2. Elektrocheminiai procesai prie katodo

Katodo paviršiuje redukuojasi metalo ir vandenilio jonai arba vandens molekulės. Pirmiausia redukuojasi tie jonai, kuriems redukuotis

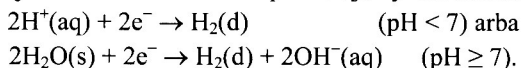
reikia mažiau energijos. Iš metalų jonų pirmiau redukuojasi tas, kurio didesnė (elektroteigiamesnė) standartinio elektrodo potencialo vertė. Remiantis standartiniais potencialais turėtų redukuotis tik mažiau aktyvių už vandenilį metalų jonai: Au^{3+} ($\varphi^0 = +1,68 \text{ V}$), Ag^+ ($\varphi^0 = +0,80 \text{ V}$), Hg^{2+} ($\varphi^0 = +0,79 \text{ V}$), Cu^{2+} ($\varphi^0 = +0,34 \text{ V}$).

Kai metalas standartinių potencialų lentelėje yra išsidėstęs tarp **Mn** ir **vandenilio**, tai katodo paviršiuje vyksta dvi reakcijos:

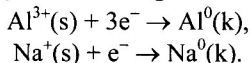


Elektrolizės būdu skaidant šarminių, šarminių žemių metalų bei Al vandeninius tirpalus, naudojami tik netirpieji anodai (dažniausiai grafitas).

Aktyvesni už Mn metalai (šarminiai, šarminių žemių, aliuminis) **iš vandeninių tirpalų neišskiriami** ir katodo paviršiuje vyksta tik šios reakcijos:



Šarminiai, šarminių žemių metalai ir Al gaunami elektrolize tik iš lydalu:



Vandeniniuose tirpaluose, be elektrolito jonų, dar yra H^+ ir OH^- jonų, kurie elektrolizėje atlieka svarbų vaidmenį. Pirmiausia elektronus prijungia (redukuojasi) ant katodo tie jonai, kurių standartiniai potencialai yra teigiamiausi, t.y. didžiausii. Pavyzdžiui, jei tirpale yra Ag^+ ($\varphi^0 = +0,8 \text{ V}$), Ni^{2+} ($\varphi^0 = -0,25 \text{ V}$), Zn^{2+} ($\varphi^0 = -0,76 \text{ V}$) jonų, tai pirmiausia redukuojasi sidabro, po to nikelio ir galiausiai cinko jonai.

Tačiau spręsti apie jonų išsikrovimą tik iš jų standartinių elektrodinių potencialų negalima. Pavyzdžiui, neutraliame tirpale vandenilio jonų koncentracija yra 10^{-7} mol/l ir iš Nernsto lygties apskaičiuota vandenilio elektrodo potencialo vertė yra:

$$\varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg[\text{H}^+] = 0 + 0,059 \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ V}.$$

Todėl neutraliuose tirpaluose **turėtų redukuotis tik jonai tų metalų, kurių potencialai didesni negu $-0,41 \text{ V}$** . Praktiškai iš vandeninių tirpalų išsiskiria nemaža aktyvių metalų (pvz., cinkas, chromas, geležis ir kt.), kurių elektrodiniai potencialai yra mažesni už $-0,41 \text{ V}$. Tai aiškinama **vandenilio viršitampiu**. Vandenilio viršitampis priklauso nuo metalo savybių, katodinės srovės tankio i_k ir temperatūros. Didinant srovės tankį ir mažinant temperatūrą, viršitampis didėja. Pavyzdžiui, cinko potencialas neutraliame cinko sulfato

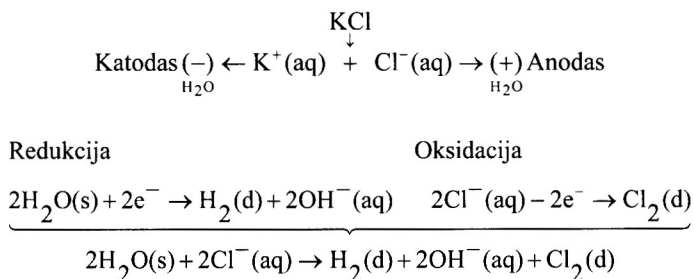
1 mol/l tirpale yra $-0,76$ V, o vandenilio $-0,41$ V. Vandenilio viršitampis ant cinko $-0,75$ V. Taigi tikrasis vandenilio išsiskyrimo potencialas yra $-1,13$ V ($-0,41 + (-0,75) = -1,13$ V), t.y. mažesnis už cinko potencialą. Todėl, vykdamas neutralių cinko druskų tirpalų elektrolizę, skiriasi cinkas ir nedidelis kiekis vandenilio.

Lentelėje pateikiamos vidutinės vandenilio viršitampio ($t = 20 \pm 2$ °C) vertės:

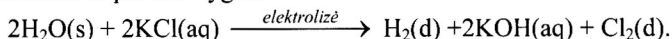
Metalas	Viršitampis, V
Pt	0,12
Al	0,19
Ni	0,24
Fe	0,27
Ag	0,29
Cu	0,33
Grafitas (C)	0,35
Au	0,36
Pb	0,42
Sn	0,49
Cd	0,50
Mg	0,59
Zn	0,75

Elektrolizės pavyzdžiai:

1 p.vz. KCl vandeninio tirpalo elektrolizė, anodas – netirpus (žr. 92 psl.):

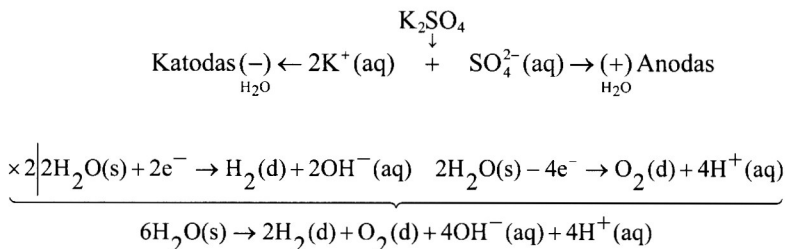


Bendroji elektrolizės proceso lygtis:

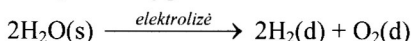


Iš pavyzdžio matyti, kad elektrolizinant vandeninį KCl tirpalą pramonėje gaunamas KOH ir Cl_2 dujos.

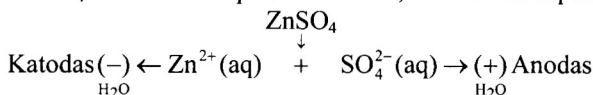
2 pvz. K_2SO_4 vandeninio tirpalo elektrolizė, anodas – netirpus:



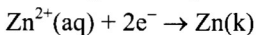
Bendroji elektrolizės proceso lygtis:



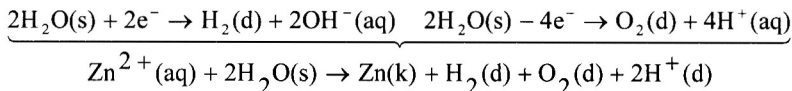
3 pvz. $ZnSO_4$ vandeninio tirpalo elektrolizė, anodas – netirpus:



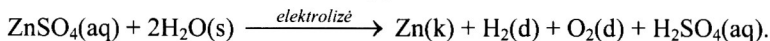
Redukcijos reakcijos:



Oksidacija

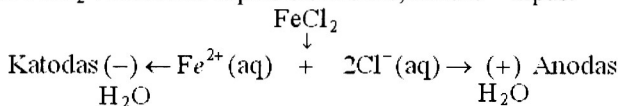


Bendroji elektrolizės proceso lygtis:

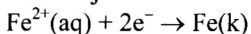


Iš pateikto pavyzdžio matyti, kad prie anodo susidaro H_2SO_4 , t.y. tirpalas rūgštėja.

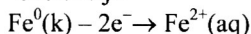
4 pvz. $FeCl_2$ vandeninio tirpalo elektrolizė, anodas – tirpus:



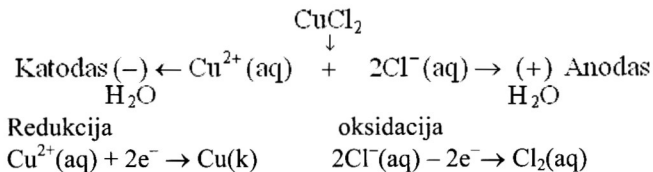
Redukcija



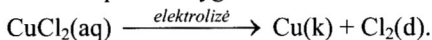
oksidacija



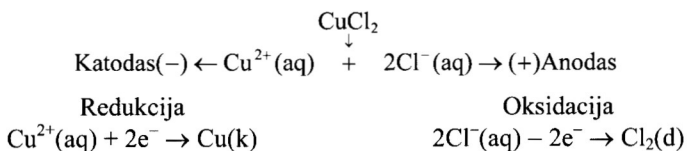
5 pvz. $CuCl_2$ vandeninio tirpalo elektrolizė, anodas – netirpus:



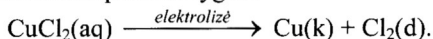
Bendroji elektrolizės proceso lygtis:



6 pvz. CuCl_2 lydalo elektrolizė, anodas – netirpus:



Bendroji elektrolizės proceso lygtis:



Savikontrolės klausimai

1. Parašykite vandeninio AgNO_3 tirpalo elektrolizės procesų ant katodo ir grafito anodo elektrochemines lygtis.
2. Parašykite vandeninio FeSO_4 tirpalo elektrolizės procesų ant katodo ir tirpus anodo elektrochemines lygtis.
3. Parašykite MgBr_2 lydalo elektrolizės procesų ant katodo ir netirpus anodo elektrochemines lygtis.
4. Parašykite vandeninio $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tirpalo elektrolizės procesų ant katodo ir netirpus anodo elektrochemines lygtis.
5. Parašykite vandeninio MgSO_4 tirpalo elektrolizės procesų ant katodo ir netirpus anodo elektrochemines lygtis.
6. Parašykite vandeninio NiCl_2 tirpalo elektrolizės procesų ant katodo ir tirpus anodo elektrochemines lygtis.
7. Parašykite vandeninio $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ tirpalo elektrolizės procesų ant katodo ir platinos anodo elektrochemines lygtis.
8. Parašykite vandeninio FeCl_3 tirpalo elektrolizės procesų ant katodo ir grafito anodo elektrochemines lygtis.

9. Parašykite vandeninio H_2SO_4 tirpalo elektrolizės procesų ant katodo ir netirpus anodo elektrochemines lygtis.

10. Parašykite vandeninio $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ tirpalo elektrolizės procesų ant katodo ir netirpus anodo elektrochemines lygtis.

9.3. Elektrolizės dėsniai

Elektrolizės dėsnius paskelbė anglų fizikas M. Faradėjus.

Pirmasis elektrolizės dėsnis. *Išsiskyrusios ant elektrodų medžiagos masė tiesiog proporcinga pratekėjusiam pro elektrolitą elektros kiekiui:*

$$m = k \cdot Q$$

čia m – išsiskyrusios medžiagos masė g;

k – elektrocheminio ekvivalento masė g/(A·s);

Q – elektros kiekis kulonais (C) arba ampersekundėmis (A·s);

$$Q = I \cdot \tau$$

čia I – elektros srovės stipris amperais (A);

τ – laikas (s).

Elektrocheminio ekvivalento masė – tai išsiskyrusios ant elektrodų arba sureagavusios elektrocheminėje reakcijoje medžiagos masė, gaunama pratekėjus pro tirpalą 1 kulonui elektros:

$$k = \frac{E}{96500} \text{ g/(A·s);}$$

čia E – medžiagos cheminio ekvivalento masė g/mol;

96500 – Faradėjaus skaičius, C/mol.

Reiškiant elektros kiekį ampervalandėmis (A · h), k apskaičiuojamas taip:

$$k = \frac{E}{26,8} \text{ g/(A·h).}$$

Metalo arba medžiagos cheminis ekvivalentas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\begin{array}{l} \text{metalo} \\ E = \frac{A}{z} \text{ g/mol} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{medžiagos} \\ E = \frac{M}{z} \text{ g/mol} \end{array}$$

čia A – metalo atominė masė, g/mol;

M – medžiagos molinė masė, g/mol;

z – elektrocheminės oksidacijos arba redukcijos procese dalyvaujančių elektronų skaičius.

Todėl galutinė pirmojo Faradėjaus dėsnio formulė yra:

$$m = \frac{A \cdot I \cdot \tau}{z \cdot 96500} \text{ g} \quad \text{arba} \quad m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{z \cdot 96500} \text{ g}$$

Antrasis elektrolizės dėsnis. *Praleidus pro tirpalą vienodą elektros kiekį, išsiskyrusių ant elektrodų arba susidariusių tirpale medžiagų masės yra tiesiog proporcingos jų cheminiams ekvivalentams:*

$$\frac{m_1}{E_1} = \frac{m_2}{E_2} = \dots = \frac{m_n}{E_n}$$

arba

$$\frac{m_1}{(M_1/z_1)} = \frac{m_2}{(M_2/z_2)} = \dots = \frac{m_n}{(M_n/z_n)}$$

Iš elektrolizės dėsnių seka išvada: **medžiagos vieno ekvivalento masei išskirti reikia sunaudoti 96500 kulonų arba 26,8 ampervalandžių elektros.**

Praktiškai ant elektrodų išsiskyrusios medžiagos masė m_{prakt} dažniausiai yra mažesnė už teoriškai apskaičiuotą (pagal Faradėjaus dėsnį), nes greta pagrindinių procesų vyksta ir šalutiniai, pvz., kartu su metalu skiriasi ir vandenilis. Srovės kiekis pagrindinei medžiagai išskirti įvertinamas apskaičiuojant **metalo srovinę išeigą η :**

$$\eta = \frac{m_{\text{prakt}}}{m_{\text{teor}}} \cdot 100\%$$

Nusodinto metalo dangos storis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\delta = \frac{m_{\text{prakt}}}{d_M \cdot S} \cdot 10^4,$$

čia S – paviršiaus plotas, cm^2 ;

d_M – metalo tankis, g/cm^3 ,

δ – metalo dangos storis, μm .

1 pvz. Nustatykite kuris metalas nusodinamas, jei elektrolizuojant divalenčio metalo chlorido vandeninį tirpalą, sunaudota 3880 C elektros srovės ir ant katodo nusodinta 1,18 g metalo.

Sprendimas. Pagal Faradėjaus dėsnį apskaičiuojame metalo atominę masę:

$$m = \frac{A \cdot Q}{z \cdot 96500}$$

$$A = \frac{1,18 \text{ g} \cdot 96500 \text{ C/mol} \cdot 2}{3880 \text{ C}} = 58,7 \text{ g/mol}.$$

Tokia atominė masė periodinėje lentelėje atitinka nikelį. Vadinas, buvo elektrolizinamas nikelio chlorido vandeninis tirpalas.

2 pvz. Apskaičiuokite elektros srovės stiprį, jei elektrolizuojant tirpalą per 1 h 40 min. 25 s prie katodo išsiskyrė 1,4 l vandenilio (STP)?

Sprendimas. Pagal Faradėjaus dėsnį:

$$I = \frac{m \cdot 96500}{E \cdot \tau}.$$

Kadangi žinomas vandenilio tūris, tai santykį m/E keisime santykiu $V_{H_2} / V_{E(H_2)}$.

čia V_{H_2} – vandenilio tūris, litrais,

$V_{E(H_2)}$ – vandenilio molinis ekvivalentinis tūris, litrais/mol.

Vandenilio ekvivalentinis tūris (STP) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$V_{E(H_2)} = \frac{22,4 \text{ l/mol}}{2}$$

Taigi:

$$I = \frac{V_{H_2} \cdot 96500}{V_{E(H_2)} \cdot \tau} = \frac{1,4 \text{ l} \cdot 96500 \text{ (A} \cdot \text{s)/mol} \cdot 2}{22,4 \text{ l/mol} \cdot 6025 \text{ s}} = 2 \text{ A}.$$

3 pvz. Kokia kalio hidroksido masė susidarė prie katodo elektrolizuojant K_2SO_4 tirpalą, jei prie anodo išsiskyrė 11,2 l deguonies (STP)?

Sprendimas. Uždavinio sprendimui naudojame 2-ąjį Faradėjaus dėsnį:

$$\frac{m_{O_2}}{E_{O_2}} = \frac{m_{KOH}}{E_{KOH}}.$$

Kadangi žinomas išsiskyrusio deguonies tūris, tai santykį m/E keisime santykiu $V_{O_2} / V_{E(O_2)}$. Deguonies ekvivalentinis tūris (STP) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$V_{E(O_2)} = \frac{22,4 \text{ l/mol}}{4}.$$

Kalio šarmo cheminis ekvivalentas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$E_{KOH} = \frac{M_{KOH}}{z} = \frac{56 \text{ g/mol}}{1}.$$

Apskaičiuojame KOH masę:

$$m_{KOH} = \frac{E_{KOH} \cdot V_{O_2}}{V_{E(O_2)}} = \frac{56 \text{ g/mol} \cdot 11,2 \text{ l} \cdot 4}{22,4 \text{ l/mol}} = 112 \text{ g}.$$

4 pvz. Kiek gramų metalo išsiskirs, jei $AgNO_3$ vandeninis tirpalas elektrolizuojamas 15 min. 3 A stiprio elektros srove? Koks dangos storis, jei padengtas 500 cm^2 plotas? Sidabro srovinė išeiga 96 %, sidabro tankis $10,5 \text{ g/cm}^3$.

Sprendimas. Remiantis pirmuoju Faradėjaus dėsniu apskaičiuojame teorinį nusodinamo metalo–sidabro masę:

$$m_{\text{Ag}} = \frac{A_{\text{Ag}} \cdot Q}{z \cdot 96500} = \frac{108 \text{ g/mol} \cdot (15 \cdot 60) \text{ s} \cdot 3 \text{ A}}{1 \cdot 96500 \text{ C/mol}} = 3,02 \text{ g}.$$

Kadangi nusodinamo metalo-sidabro srovinė išeiga 96 %, tai praktinė nusodinto sidabro masė yra:

$$m_{\text{prak}} = \frac{m_{\text{teorinė}} \cdot \eta}{100 \%} = \frac{3,02 \text{ g} \cdot 96 \%}{100 \%} \cong 2,90 \text{ g}.$$

Apskaičiuojame nusodintos sidabro dangos storį:

$$\delta_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{prakt}}}{d_{\text{Ag}} \cdot S} \cdot 10^4 = \frac{2,90 \text{ g}}{10,5 \text{ g/cm}^3 \cdot 500 \text{ cm}^2} \cdot 10^4 = 5,52 \mu\text{m}.$$

Savikontrolės klausimai

1. Per kadmio sulfato tirpalą praleidus 3434 C elektros kiekį, išsiskyrė 2 g kadmio. Parašykite ant katodo ir tirpaus bei netirpaus anodų vykstančių procesų elektrochemines lygtis ir apskaičiuokite kadmio cheminį ekvivalentą. Ats.: 56,26 g/mol.

2. Elektrolizinant CuSO_4 tirpalą ant anodo išsiskyrė 168 cm^3 dujų (STP). Parašykite ant elektrodų vykstančių procesų elektrochemines lygtis ir apskaičiuokite, kiek metalo išsiskyrė ant katodo. Ats.: 0,95 g.

3. Sidabro nitrato tirpalas 4 val. elektrolizintas 2 A stiprio elektros srove. Parašykite ant elektrodų vykstančių procesų elektrochemines lygtis. Kiek išsiskyrė sidabro ant katodo ir koks dujų tūris (STP) išsiskyrė ant anodo? Ats.: 32,20 g; 1,67 l.

4. Elektrolizinant cinko sulfato tirpalą per 5 val. išsiskyrė 6 l deguonies (STP). Parašykite ant elektrodų vykstančių procesų elektrochemines lygtis ir apskaičiuokite elektros srovės stiprį. Ats.: 5,74 A.

5. Leidžiant 2,5 A stiprio elektros srovę per CuSO_4 vandeninį tirpalą, per 15 min. išsiskyrė 0,72 g vario. Apskaičiuokite vario srovinę išeigą. Ats.: 97,3 %.

6. Elektrolizinant 30 min. trivalenčio metalo druskos tirpalą 1,5 A stiprio elektros srove, ant katodo išsiskyrė 1,071 g šio metalo. Apskaičiuokite metalo atominę masę. Koks tai metalas? Ats.: 114,82 g/mol; In.

7. Leidžiant elektros srovę per nuosekliai sujungtus elektrolizės įrenginius su MgSO_4 ir ZnCl_2 vandeniniais tirpalais, ant vieno katodo išsiskyrė 0,25 g vandenilio. Kiek ir kokių medžiagų išsiskyrė ant abiejų anodų ir kito katodo (ant pastarojo išsiskiriančio vandenilio neskaičiuoti)? Ats.: 2,0 g; 8,86 g; 8,17 g.

8. Apskaičiuokite ant katodo išsiskyrusią vario masę, jei ant netirpaus anodo išsiskyrė 560 ml chloro dujų (STP). Ats.: 1,588 g.

9. Apskaičiuokite ant katodo išsiskyrusios medžiagos masę, jei leidžiant elektros srovę per Na_2SO_4 tirpalą ant anodo išsiskyrė 1,12 l dujų (STP). Kiek sieros rūgšties susidarė prie anodo? Ats.: 0,2 g; 9,8 g.

10. Apskaičiuokite elektros srovės stiprį, jei 1 val. 15 min. 20 s leidžiant elektros srovę per KOH tirpalą prie anodo išsiskyrė 6,4 g dujų. Kiek litrų dujų (STP) išsiskyrė ant katodo? Ats.: 17,08 A; 8,96 l.

11. Apskaičiuokite ant grafito elektrodų 2 val. 15 A stiprio elektros srove elektrolizinant kalio hidroksido vandeninį tirpalą išsiskyrusių dujų bendrąjį tūrį (STP). Ats.: 18,81 l.

12. Per NaCl vandeninį tirpalą praleidus 2423 A·h elektros kiekį, išsiskyrė 1 m³ (STP) chloro dujų. Apskaičiuokite srovinę išeigą. Ats.: 98,8 %.

13. Kiek laiko reikia elektrolizinti 200000 A stiprio srove Al_2O_3 lydalą, norint gauti 1 t Al? Proceso srovinė išeiga 100 %. Ats.: 29,78 val.

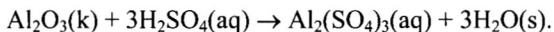
14. Elektrolizinant 2 val. 2 A stiprio srove praskiestos sieros rūgšties vandeninį tirpalą, buvo naudojami nežinomo dvivalenčio metalo elektrodai. Elektrolizės metu anodo masė sumažėjo 4,78 g, o katodo masė tiek pat padidėjo. Nustatykite metalą, iš kurio buvo pagaminti elektrodai. Ats.: Cu.

10. Aliuminio paviršiaus elektrocheminis oksidavimas

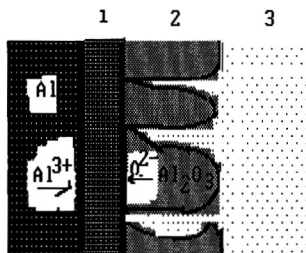
Magnis, aliuminis ir jų lydiniai oksiduojami **elektrocheminiu būdu**. Šis procesas dar vadinamas **anodavimu**. Oksiduojamas metalas prijungiamas prie anodo (teigiamojo elektros šaltinio poliaus), o elektrolitais būna šarmai, rūgštys arba jų druskos. Elektrolitai, naudojami Al anodavimui, skirstomi į 2 grupes:

1) elektrolitai, kuriuose susidariusi oksidinė plėvelė netirpsta. Tai silpnos neorganinės (pvz., boro) ir organinės rūgštys (pvz., vyno ir citrinų rūgštys) arba jų druskos;

2) elektrolitai, kuriuose oksidinė plėvelė gerai tirpsta, pvz., oksalo, sieros, fosforo rūgštys:



Natūraliu būdu aliuminio paviršiuje susidariusios oksidinės plėvelės storis yra 0,005–0,02 μm . Tekant elektros srovei, metalo ir tirpalo fazių riboje susidaro plonas, tankus barjerinis sluoksnis, sudarytas iš Al_2O_3 . Išorėje susidaro akyta, puri 5–500 μm storio plėvelė, sudaryta iš $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



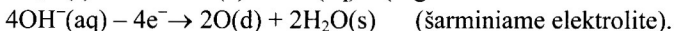
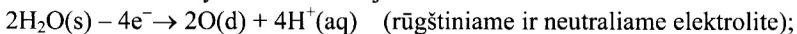
10.1 pav. Aliuminio oksido plėvelės sandara:

- 1 – barjerinis sluoksnis;
- 2 – akytas $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sluoksnis;
- 3 – elektrolitas

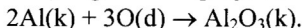
Oksidinės plėvelės storis priklauso nuo elektrocheminės oksido susidarymo reakcijos greičio santykio su jo cheminio tirpimo greičiu. Didinant H_2SO_4 koncentraciją, didėja oksido tirpimo greitis, mažėja sluoksnio storis ir didėja oksidinio sluoksnio akytumas. Panašią įtaką oksidinio sluoksnio formavimuisi turi temperatūra. Todėl stora (50–100 μm), mažiau akyta plėvelė gaunama nedidelės koncentracijos H_2SO_4 tirpale, esant žemesnei temperatūrai.

Dažniausiai anodavimui naudojama nuolatinė elektros srovė. Tuo atveju naudojami katodai būna pagaminti iš švino, nerūdijančio plieno, grafito arba gryno aliuminio. Aliuminio anodavimui galima naudoti ir kintamąją elektros srovę (50 Hz). Tuomet anoduojamasis aliuminio dirbinys 50 kartų per sekundę

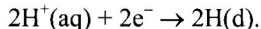
būna anodu ir 50 kartų – katodu. Anodinio proceso metu ant anodo – aliuminio dirbinio – vyksta šios reakcijos:



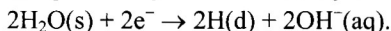
Gautas atominis (aktyvusis) deguonis reaguoja su Al:



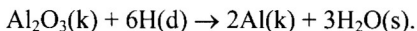
Naudojant kintamąją srovę katodinio proceso metu rūgščiuose elektrolituose (H_2SO_4 , oksalo rūgštyje $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ir kt.) vyksta tokia reakcija:



Neutraliuose druskų tirpaluose vyksta tokia reakcija:



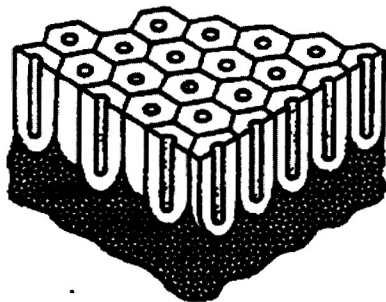
Katodinio proceso metu išsiskiriantis atominis vandenilis redukuoja oksidinę plėvelę:



Kadangi šio proceso metu išsiskiriantis vandenilis nespėja redukuoti viso oksidinio sluoksnio, o tik jo dalį, todėl lieka pakankamas oksido sluoksnio storis.

Oksidinės plėvelės tvirtumas priklauso nuo elektrolito cheminės sudėties ir oksidinės plėvelės sudarymo technologijos. Tvirtiausia plėvelė gaunama H_2SO_4 tirpaluose ir naudojant nuolatinę srovę, netvirta – oksalo rūgšties tirpaluose ir naudojant kintamą elektros srovę.

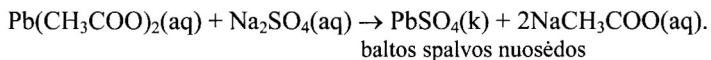
Aliuminio oksido plėvelei būdingos geros elektroizoliacinės bei adsorbcinės savybės. Storoms (60–140 μm) aliuminio oksido plėvelėms būdinga aukšta elektrinio pramušimo įtampa (nuo 600 iki 1000 V). Aliuminio oksido plėvelės struktūra yra poringa, akyta (10.2 pav). Todėl plėvelė gerai įgeria (sorbuoja) vašką, alyvą, o tai dar labiau padidina jos atsparumą korozijai.



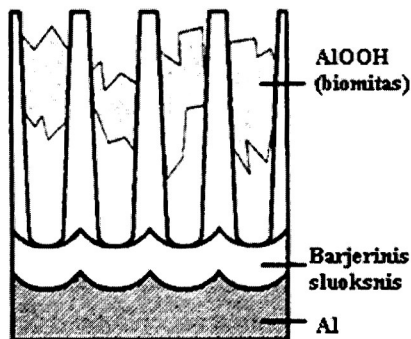
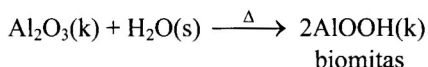
10.2 pav. Aliuminio oksido plėvelės struktūra

Akyta aliuminio oksido plėvelė gerai dažosi organiniais ir neorganiniais dažais. Organiniai dažai adsorbuojasi metalo oksido paviršiuje, o neorganiniai dažai nusėda akytos oksidinės plėvelės ertmėse. Kuo storesnė oksido plėvelė, tuo ji geriau nusidažo.

Naudojant neorganinius dažus, pavyzdžiui vyksta tokia reakcija:

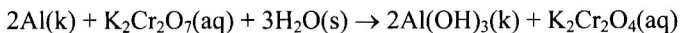
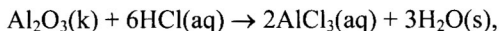


Nepriklausomai nuo to, kokiame elektrolite buvo vykdomas elektrocheminis Al paviršiaus oksidavimas, būtina oksidinės plėvelės **užpildymo** operacija. Ji atliekama panardinant dirbinį į verdantį dejonizuotą arba distiliuotą vandenį. Šio proceso metu vyksta oksidinės plėvelės išorinės dalies kristalizacija (10.3 pav.). Jo metu padidėja plėvelės tūris, uždaromos mikroakutės:



10.3 pav. Aliuminio oksido plėvelės išorinės dalies kristalizacijos schema

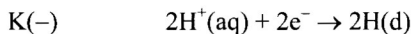
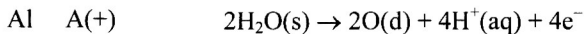
Užpildymas labai padidina anodinės oksidinės plėvelės korozinį atsparumą. Aliuminio oksidinės plėvelės korozinis atsparumas bei storis apytiksliai įvertinamas pagal laiką, per kurį ant plėvelės užlašinus lašą tirpalo (3 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 25 ml druskos rūgšties ($d = 1,16 \text{ g/ml}$) ir 75 ml vandens), jo spalva tampa žalia. Oranžinė tirpalo lašo spalva keičiasi į žalią todėl, kad, nutirpus Al_2O_3 plėvelei, aliuminis redukuoja Cr(VI) iki Cr(III):



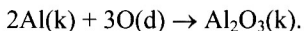
Oksidinės plėvelės apsauginės savybės yra geros, jei žalia tirpalo spalva atsiranda ne anksčiau nei po 5 min, kai $t = 18-21\text{ }^{\circ}\text{C}$, ne anksčiau nei po 3 min, kai $t = 23-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ arba ne anksčiau nei po 2,5 min, kai $t = 27-32\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1 pvz. Parašykite elektrocheminių procesų, vykstančių ant elektrodų, reakcijų lygtis elektrochemiškai oksiduojant Al rūgščiame tirpale, jei naudojama nuolatinė srovė.

Sprendimas. Rūgštaus tirpalo $\text{pH} < 7$. Naudojant nuolatinę srovę Al prijungiamas prie nuolatinės srovės teigiamojo poliaus. Al tampa anodu. Rašome elektrochemines procesų, vykstančių ant elektrodų, lygtis:

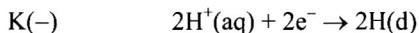
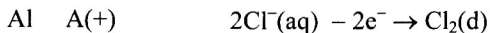


Ant anodo besiskiriantis atominis (aktyvusis) deguonis reaguoja su Al:

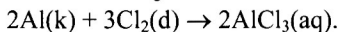


2 pvz. Ar galima elektrochemiškai oksiduoti Al druskos rūgšties tirpale, jei naudojama nuolatinė srovė. Parašyti elektrocheminių procesų, vykstančių ant elektrodų, reakcijų lygtis.

Sprendimas. Druskos rūgšties tirpalo $\text{pH} < 7$. Naudojant nuolatinę srovę Al prijungiamas prie nuolatinės srovės teigiamojo poliaus. Al tampa anodu. Kadangi druskos rūgšties anijonas yra bedegūnis, todėl vykdamas elektrolizę jis pats oksiduojasi (prisiminkite elektrolizę, žr. 90–96 psl.). Rašome elektrochemines procesų, vykstančių ant elektrodų, lygtis:

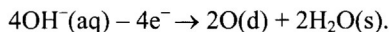


Kadangi elektrolizės metu neišsiskiria Al oksidavimui reikalingas deguonis, darome išvadą, kad Al druskos rūgšties tirpale negalima oksiduoti. Prie anodo išsiskiriantis labai aktyvus chloras reaguodamas su aliuminiu sudaro vandenyje tirpų aliminio chloridą:

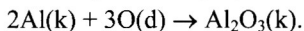


3 pvz. Parašykite elektrocheminių procesų, vykstančių ant aliuminio elektrodų, reakcijų lygtis, kai kintama elektros srovė yra leidžiama per šarminį elektrolitą.

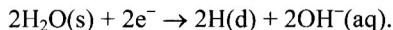
Sprendimas. Kadangi naudojama kintama srovė, tai Al jungiamas prie bet kurio kintamos srovės šaltinio poliaus. Oksiduojamas Al 50 kartų per sekundę būna anodu ir 50 kartų – katodu. Anodinio proceso metu ant anodo – aliuminio dirbinio – vyksta šios reakcijos:



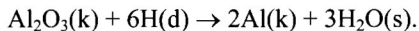
Gautas atominis (aktyvusis) deguonis reaguoja su Al:



Naudojant kintamąją srovę katodinio proceso metu tokia reakcija:



Katodinio proceso metu išsiskiriantis atominis vandenilis redukuoja oksidinę plėvelę:



Tačiau šio proceso metu išsiskiriantis vandenilis nespėja redukuoti viso oksidinio sluoksnio, o tik jo dalį.

Savikontrolės klausimai

1. Kokie elektrolitai ir kokia elektros srovė yra naudojama elektrocheminiam Al paviršiaus oksidavimui? Atsakymą paaiškinkite ir pagrįskite pavyzdžiu.
2. Parašykite elektrocheminių procesų, vykstančių ant elektrodų, reakcijų lygtis elektrochemiškai oksiduojant aliuminį NaNO_3 tirpale.
3. Kaip nustatomas aliuminio oksidinės plėvelės korozinis atsparumas bei storis.
4. Brėžiniu pavaizduokite Al oksido plėvelės ant metalo sandarą. Nurodykite barjerinį sluoksnį.
5. Parašykite elektrocheminių procesų, vykstančių ant elektrodų, reakcijų lygtis elektrochemiškai oksiduojant Al oksalo rūgšties ($\text{HOOC}-\text{COOH}$) tirpale, jei naudojama nuolatinė srovė.

Priedai

1 lentelė. 0,1 mol/l koncentracijos rūgščių, hidroksidų ir druskų tirpalų disociacijos/jonizacijos laipsniai ($t = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Junginys	α , %
Rūgštys	
HI	95,0
HBr	93,5
HCl	92,6
HNO ₃	92,0
H ₂ SO ₄	59,0
H ₃ PO ₄	27,0
H ₂ SO ₃	24,0
HF	10,0
CH ₃ COOH	1,32
H ₂ CO ₃	0,12
H ₂ S	0,07
H ₃ BO ₃	0,01
HCN	0,007
Hidroksidai	
Ba(OH) ₂	92,0
KOH	89,0
NaOH	84,0
Ca(OH) ₂	19,0
NH ₃ ·H ₂ O	1,3
Druskos	
KCl	86,0
NH ₄ Cl	85,0
NaCl	84,0
KNO ₃	83,0
AgNO ₃	81,0
NaCH ₃ COO	79,0
ZnCl ₂	73,0
Na ₂ SO ₄	69,0
ZnSO ₄	40,0
CuSO ₄	40,0
M ⁺ A ⁻ (KCl)	80–90
M ₂ ⁺ A ²⁻ (K ₂ SO ₄) arba M ²⁺ A ₂ ⁻ (BaCl ₂)	70–80
M ₃ ⁺ A ³⁻ (K ₃ PO ₄) arba M ³⁺ A ₃ ⁻ (AlCl ₃)	60–70
M ²⁺ A ²⁻ (CuSO ₄)	35–45

2 lentelė. Rūgštys, hidroksidai, druskos

2.1. Rūgštys

Formulė, pavadinimas	Jonizacija į jonus (vandenyje)	Pastabos
HCl Vandenilio chlorido (druskos) rūgštis	$\text{HCl(aq)} \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ chlorido jonas	Stiprioji rūgštis ($\alpha > 30\%$). Panašių savybių turi vandenilio bromido HBr(aq) ir vandenilio jodido HI(aq) rūgštys.
HNO_3 Nitrato (azoto) rūgštis	$\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ nitrato jonas	Stiprioji rūgštis ($\alpha > 30\%$).
H_2SO_4 Sulfato (sieros) rūgštis	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$ hidrosulfato jonas $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ sulfato jonas	Stiprioji rūgštis ($\alpha > 30\%$).
H_3PO_4 Fosfato arba ortofosfato (fosforo) rūgštis	$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$ dihidrofosfato jonas $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ hidrofosfato jonas $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$ ortofosfato jonas	Vidutinio stiprumo rūgštis ($3\% < \alpha < 30\%$).
H_2SO_3 Sulfito rūgštis	$\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_3^-(\text{aq})$ hidrosulfito jonas $\text{HSO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$ sulfito jonas	Vidutinio stiprumo rūgštis ($3\% < \alpha < 30\%$). Patvari tik esant aukštam slėgiui ir žemai temperatūrai. Esant standartiniam slėgiui bei aukštai temperatūrai skyla į $\text{SO}_2(\text{d})$ ir $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.
H_2CO_3 ($\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Karbonato (anglies) rūgštis	$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ hidrokarbonato jonas $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ karbonato jonas	Silpnoji rūgštis ($\alpha < 3\%$). Patvari tik esant aukštam slėgiui ir žemai temperatūrai. Esant standartiniam slėgiui bei aukštai temperatūrai skyla į $\text{CO}_2(\text{d})$ ir $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.
H_2S Vandenilio sulfido rūgštis	$\text{H}_2\text{S(aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq})$ hidrosulfido jonas $\text{HS}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$ sulfido jonas	Silpnoji rūgštis ($\alpha < 3\%$). Tirpalas patvarus tik esant aukštam slėgiui ir žemai temperatūrai.
CH_3COOH Etano (acto) rūgštis	$\text{CH}_3\text{COOH(aq)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ acetato jonas	Silpnoji rūgštis ($\alpha < 3\%$).

$\text{H}^+(\text{aq})$ – vandenilio jonas; tiksliau jo sudėtį atspindi formulės $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ arba H_3O^+ (oksonio jonas)

2.2. Hidroksidai (bazės)

Formulė, pavadinimas	Disociacija į jonus (vandenyje)	Pastabos
NaOH Natrio hidroksidas	$\text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	Tirpalas vadinamas natrio šarmu. Stiprioji bazė ($\alpha > 30\%$).
KOH Kalio hidroksidas	$\text{KOH(aq)} \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	Tirpalas vadinamas kalio šarmu. Stiprioji bazė ($\alpha > 30\%$).
Ba(OH)_2 Bario hidroksidas	$\text{Ba(OH)}_2(\text{aq}) \rightarrow \underset{\text{bario hidroksi jonas}}{\text{(BaOH)}^+(\text{aq})} + \text{OH}^-(\text{aq})$ $\underset{\text{bario jonas}}{\text{(BaOH)}^+(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	Tirpalas vadinamas bario šarmu. Stiprioji bazė ($\alpha > 30\%$).
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Amoniakinis vanduo arba amonio hidroksidas	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O(aq)} \rightleftharpoons \underset{\text{amonio jonas}}{\text{NH}_4^+(\text{aq})} + \text{OH}^-(\text{aq})$	Silpna bazė ($\alpha < 3\%$). Tirpalas patvarus tik esant aukštam slėgiui ir žemai temperatūrai. Esant standartiniam slėgiui bei aukštai temperatūrai skyla į $\text{NH}_3(\text{d})$ ir $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.
Cu(OH)_2 Vario(II) hidroksidas	$\text{Cu(OH)}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \underset{\text{vario hidroksi jonas}}{\text{(CuOH)}^+(\text{aq})} + \text{OH}^-(\text{aq})$ $\underset{\text{vario jonas}}{\text{(CuOH)}^+(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	Silpnai, vandenyje netirpi bazė.
Fe(OH)_2 Geležies(II) hidroksidas	$\text{Fe(OH)}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \underset{\text{geležies(II) hidroksi jonas}}{\text{(FeOH)}^+(\text{aq})} + \text{OH}^-(\text{aq})$ $\underset{\text{geležies(II) jonas}}{\text{(FeOH)}^+(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	Silpnai, vandenyje netirpi bazė.
Fe(OH)_3 Geležies(III) hidroksidas	$\text{Fe(OH)}_3(\text{k}) \rightleftharpoons \underset{\text{geležies(III) dihidroksi jonas}}{\text{(Fe(OH)}_2)^+(\text{aq})} + \text{OH}^-(\text{aq})$ $\underset{\text{geležies(III) hidroksi jonas}}{\text{(Fe(OH)}_2)^+(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ $\underset{\text{geležies(III) jonas}}{\text{Fe(OH)}^{2+}(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	Silpnai, vandenyje netirpi bazė.
Zn(OH)_2 Cinko hidroksidas	$\text{Zn(OH)}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \underset{\text{cinko hidroksi jonas}}{\text{(ZnOH)}^+(\text{aq})} + \text{OH}^-(\text{aq})$ $\underset{\text{cinko jonas}}{\text{(ZnOH)}^+(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	Silpnai, vandenyje netirpi bazė. Reaguoja su šarmais (amfoterinis hidroksidas).
Al(OH)_3 Aluminio hidroksidas	$\text{Al(OH)}_3(\text{k}) \rightleftharpoons \underset{\text{aluminio dihidroksi jonas}}{\text{(Al(OH)}_2)^+(\text{aq})} + \text{OH}^-(\text{aq})$ $\underset{\text{aluminio hidroksi jonas}}{\text{(Al(OH)}_2)^+(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Al(OH)}^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ $\underset{\text{aluminio jonas}}{\text{Al(OH)}^{2+}(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	Silpnai, vandenyje netirpi bazė. Reaguoja su šarmais (amfoterinis hidroksidas).

$\text{OH}^-(\text{aq})$ – hidroksido jonas.

2.3. Neutraliosios druskos

Formulė, pavadinimas	Disociacija į jonus (vandenyje)	Pastabos
NaCl Natrio chloridas	$\text{NaCl(aq)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	Tirpi vandenyje, tirpalas – stiprusis elektrolitas ($\alpha > 30\%$).
KNO_3 Kalio nitratas	$\text{KNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	
CuSO_4 Vario(II) sulfatas	$\text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	
Na_3PO_4 Natrio fosfatas (ortofosfatas)	$\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{aq}) \rightarrow 3\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$	
Na_2CO_3 Natrio karbonatas (kalciuotoji soda)	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ Kalcio acetatas	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca(aq)} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	Netirpi vandenyje, tirpalas – silpnasis elektrolitas.
FeS Geležies(II) sulfidas	$\text{FeS(k)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$	

2.4. Rūgštiesiosios druskos

Formulė, pavadinimas	Disociacija į jonus (vandenyje)	Pastabos
KHSO_4 Kalio hidrosulfatas	$\text{KHSO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$ hidrosulfato jonas	Tirpi vandenyje, tirpalas – stiprusis elektrolitas ($\alpha > 30\%$).
NaH_2PO_4 Natrio dihidrofosfatas	$\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$ dihidrofosfato jonas	
Na_2HPO_4 Natrio hidrofosfatas	$\text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$ hidrofosfato jonas	
NaHCO_3 Natrio hidrokarbonatas (geriamoji soda)	$\text{NaHCO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ hidrokarbonato jonas	
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ Kalcio hidrokarbonatas	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ hidrokarbonato jonas	

2.5. Bazinės druskos

Formulė, pavadinimas	Disociacija į jonus (vandenyje)	Pastabos
$(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ Vario(II) hidroksisulfatas	$(\text{CuOH})_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons 2(\text{CuOH})^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ vario hidroksi jonas	Netirpi vandenyje, tirpalas – silpnasis elektrolitas.
$(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ Magnio hidroksikarbonatas	$(\text{MgOH})_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons 2(\text{MgOH})^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ magnio hidroksi jonas	
$(\text{AlOH})\text{Cl}_2$ Aluminio hidroksichloridas	$(\text{AlOH})\text{Cl}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons (\text{AlOH})^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ aluminio hidroksi jonas	Susidaro hidrolizuojantis AlCl_3 .
$(\text{Al}(\text{OH})_2)\text{Cl}$ Aluminio dihidroksichloridas	$(\text{Al}(\text{OH})_2)\text{Cl(aq)} \rightleftharpoons (\text{Al}(\text{OH})_2)^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ aluminio dihidroksi jonas	

3 lentelė. Rūgščių, hidroksidų ir druskų tirpumas vandenyje

Jonai	Ag ⁺	Al ³⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	H ⁺	Hg ²⁺	K ⁺	Li ⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Sa ²⁺	Si ²⁺	Zn ²⁺
Br ⁻	n	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	m	t	t	t	t	t	t	t	m	r	t	t
CH ₃ COO ⁻	m	t	t	t	t	t	t	t	t	n	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	r	t	t
CO ₃ ²⁻	m	r	n	n	n	n	n	n	n	r	CO ₂ _m	n	t	t	m	r	t	t	n	n	r	n	n
Cl ⁻	n	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	m	r	t	t
F ⁻	t	m	m	n	t	t	m	n	t	n	t	t	t	n	n	t	t	t	t	n	t	n	n
I ⁻	n	t	t	t	t	t	t	Cu _n	t	-	t	n	t	t	t	t	t	t	t	n	m	t	t
NO ₃ ⁻	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t	t
OH ⁻	Ag ₂ O _n	n	t	m	n	n	m	n	n	n		HgO _n	t	t	n	n	t	NH ₃ _t	n	n	n	m	n
PO ₄ ³⁻	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	t	n	t	m	n	n	t	t	n	n	n	n	n
S ²⁻	n	r	t	r	n	n	r	n	n	r	m	n	t	t	r	n	t	t	n	n	n	t	n
SO ₃ ²⁻	n	r	n	n	n	n	r	n	n	r	SO ₂ _m	n	t	t	m	n	t	t	n	n	n	n	n
SO ₄ ²⁻	m	t	n	m	t	t	t	t	t	t	t	r	t	t	t	t	t	t	t	n	t	n	t
SiO ₃ ²⁻	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	n	t	n	n	n	t	r	n	n	n	n	n

t – tirpus, m – mažai tirpus, n – netirpus, r – susidarymo metu reaguoja su vandeniu (hidrolizuojasi), brūkšnyis rodo, kad tokio junginio nėra.
Jeigu junginys skyla, lentelėje nurodytas skilimo produktas.

4 lentelė. Svarbiausi oksidatoriai ir reduktoriai

Svarbiausieji oksidatoriai	Svarbiausieji reduktoriai
Nemetalai (VIA ir VIIA grupių elementai): F_2, Cl_2, O_2, Br_2, S	Metalai (IA ir IIA grupių elementai)
Katijonai, turintys didžiausią arba didelę OL vertę: Pb^{+4}, Fe^{+3}	Paprastieji anijonai: Br^-, Cl^-, S^{2-}
Sudėtiniai metalų anijonai, kurių teigiamas elementas turi didžiausią arba didelę OL vertę: $Cr_2O_7^{+6}, MnO_4^{+7}$	Sudėtiniai anijonai, kurių teigiamas elementas turi nedidelę OL vertę: SO_3^{2-}, NO_2^-
Sudėtiniai nemetalų anijonai, kuriuose nemetalų OL vertė teigiama: NO_3^{+5}, ClO_4^{+7}	Katijonai, kurių OL vertė nedidelė ir gali padidėti: $Sn^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}$
Metallų peroksiai: $Na_2O_2^{-1}, BaO_2^{-1}$	Anglis C, anglies(II) oksidas CO, metallų hidridai (pvz., NaH, BaH ₂)

5 lentelė. Įvairiuose tirpaluose esančių metallų elektrodų potencialai

Elektrodas	$\varphi^0, V;$ $[M^{m+}] = 1 \text{ mol/l}$	Tirpalas neturi elektrodo metallo jonų		
		neutralus, V	rūgštus, V	bazinis, V
Li^+/Li	-3,00			
Ca^{2+}/Ca	-2,87			
Na^+/Na	-2,71			
Mg^{2+}/Mg	-2,37	-1,40	-1,57	-1,14
Al^{3+}/Al	-1,66	-0,57	-0,50	-1,38
Mn^{2+}/Mn	-1,18	-1,00	-0,88	-0,72
Zn^{2+}/Zn	-0,76	-0,78	-0,84	-1,13
Cr^{3+}/Cr	-0,74	-0,08	+0,05	-0,20
Fe^{2+}/Fe	-0,44	-0,42	-0,32	-0,10
Cd^{2+}/Cd	-0,40	-0,53	-0,51	-0,50
Co^{2+}/Co	-0,27	-0,14	-0,16	-0,09
Ni^{2+}/Ni	-0,25	-0,01	-0,03	-0,04
Sn^{2+}/Sn	-0,14	-0,21	-0,25	-0,84
Pb^{2+}/Pb	-0,13	-0,29	-0,23	-0,51
Fe^{3+}/Fe	-0,04			
$2H^+/H_2$	0,00			
Sb^{3+}/Sb	+0,20	-0,06	+0,19	-0,51
Bi^{3+}/Bi	+0,23	-0,02	+0,17	-0,46
Cu^{2+}/Cu	+0,34	+0,06	+0,15	+0,03
Hg^{2+}/Hg	+0,78	+0,30	+0,33	+0,16
Ag^+/Ag	+0,80	+0,23	+0,28	+0,25
Au^{3+}/Au	+1,68	+0,25	+0,35	+0,21

6 lentelė. Standartiniai oksidacijos ir redukcijos potencialai

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	pH = 0 pH = 7 pH = 14 pH = 0 pH = 7 pH = 14	$\varphi^\circ = 0$ $\varphi^\circ = -0,41$ $\varphi^\circ = -0,83$ $\varphi^\circ = +1,23$ $\varphi^\circ = +0,82$ $\varphi^\circ = +0,40$
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$		$\varphi^\circ = +0,178$ $\varphi^\circ = +0,311$ $\varphi^\circ = +0,36$ $\varphi^\circ = +0,771$ $\varphi^\circ = +0,81$ $\varphi^\circ = +0,87$ $\varphi^\circ = +0,96$ $\varphi^\circ = +1,12$ $\varphi^\circ = +1,33$ $\varphi^\circ = +1,51$
$\text{S}^{2-} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}$ $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2$ $2\text{Br}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2$ $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2$ $2\text{F}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{F}_2$		$\varphi^\circ = -0,47$ $\varphi^\circ = +0,53$ $\varphi^\circ = +1,07$ $\varphi^\circ = +1,36$ $\varphi^\circ = +2,85$

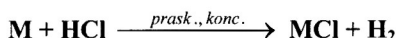
1 priedas. Metalų cheminės savybės

Metalų aktyvumo eilė

Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Ti, Mn, Zn, Cr, Ga, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H₂**, Ge, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Ta, Au

Metalų tirpumas rūgštyse

HCl

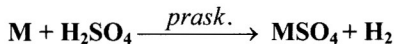


Nereaguoja metalai, esantys aktyvumo eilėje už vandenilio.

Išimtis: Pb nereaguoja su praskiesta ir su koncentruota HCl, nes paviršiuje susidaro mažai tirpus druskos rūgštyje PbCl₂ apsauginė plėvelė.

H₂SO₄

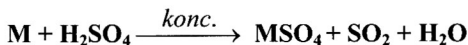
Praskiesta



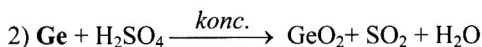
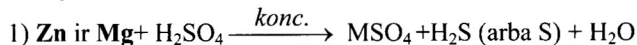
Nereaguoja metalai, esantys aktyvumo eilėje už vandenilio.

Išimtis: Pb nereaguoja su praskiesta H₂SO₄, nes paviršiuje susidaro mažai tirpus sieros rūgštyje PbSO₄ apsauginė plėvelė.

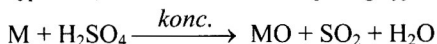
Koncentruota



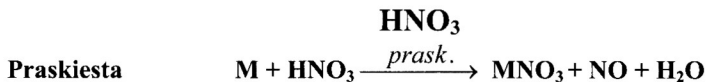
Išimtys:



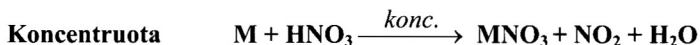
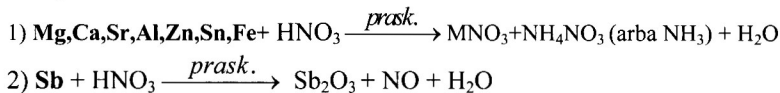
3) **Al, Fe, Co, Ni šaltoje** koncentruotoje H₂SO₄ **pasyvuoja**si, paviršiuje susidaro ištisinė netirpių oksidų plėvelė, kuri trukdo metalui tirpti rūgštyje:



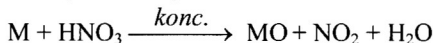
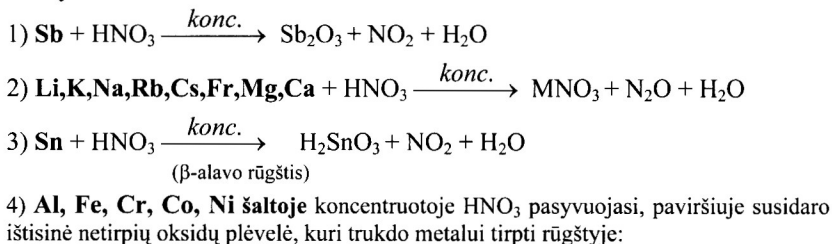
4) **Pt ir Au** su koncentruota H₂SO₄ **nereaguoja**.



Išimtys:



Išimtys:

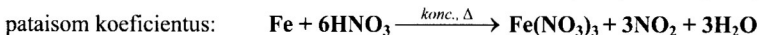
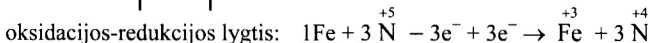
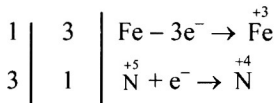
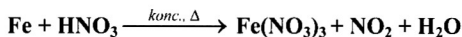


5) **Pt** ir **Au** nereaguoja.

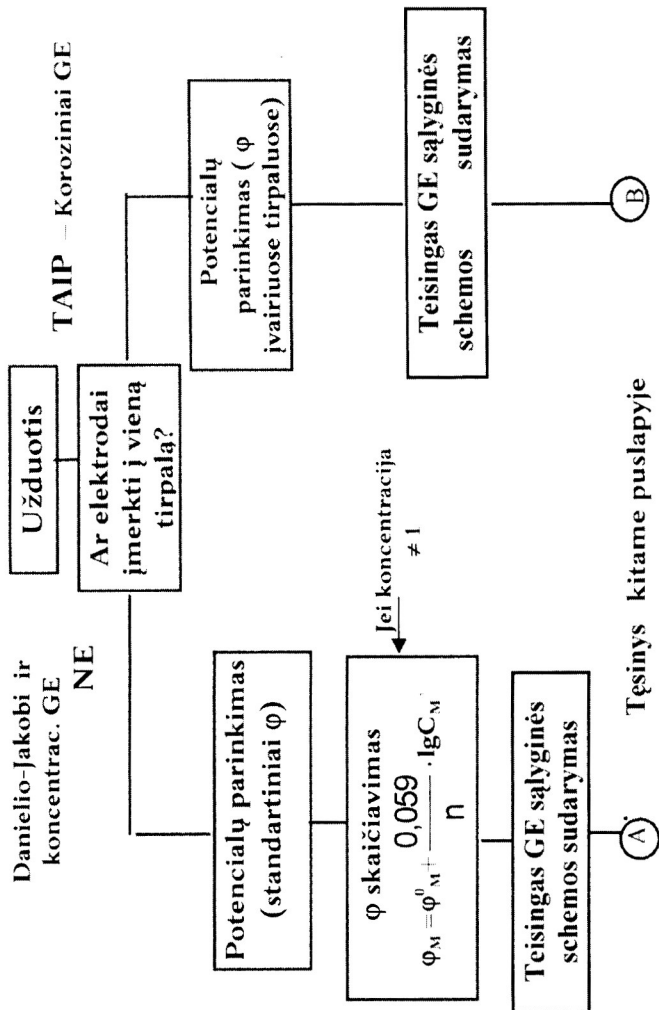
Kai kurie metalai sudaro įvairių valentingumų jonus, pvz. Fe^{2+} ir Fe^{3+} , Sn^{2+} ir Sn^{4+} , Pb^{2+} ir Pb^{4+} . Kuo stipresnės rūgščių oksidacinės savybės, tuo gaunamas didesnio (teigiamesnio) valentingumo metalo jonas.

Pvz. **Fe** ir **Sn** tirpdami **praskiestose** rūgštyse sudaro Fe^{2+} ir Sn^{2+} jonus, o **koncentruotose deguoninėse** rūgštyse – Fe^{3+} ir Sn^{4+} jonus.

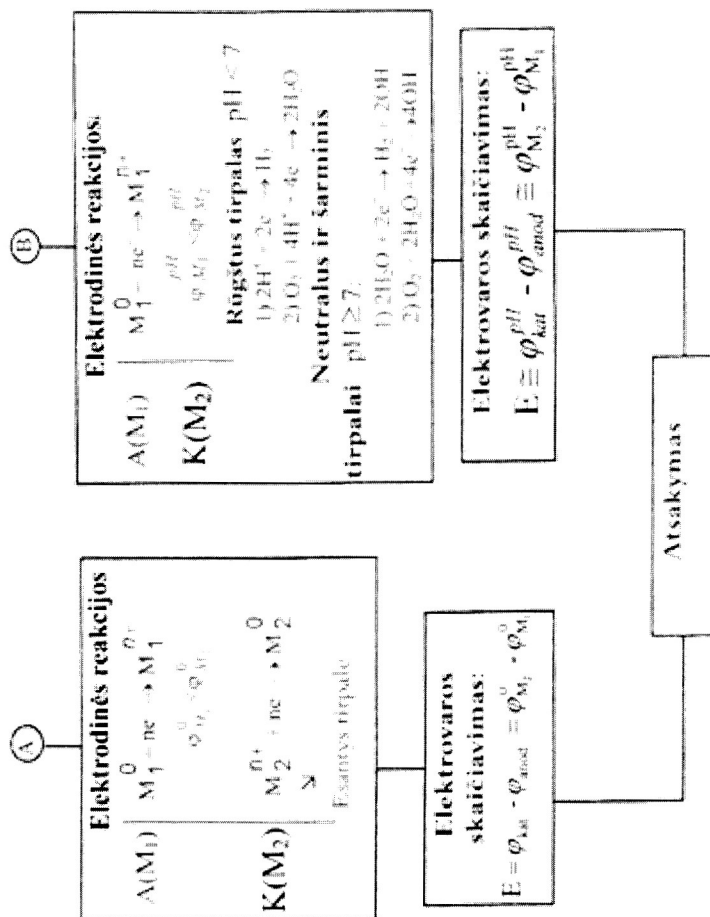
Oksidacijos - redukcijos reakcijos pavyzdys



2 priedas. Galvanių elementų algoritmas



2 priedas. Galvaninių elementų algoritmas (tesinys)



LITERATŪRA

1. G. Buinevičienė, L. Ivaškevičienė, G. Kaušiniienė, O. Petroševičiūtė, B. Stulpinas. Bendroji chemija. – Vilnius: Mokslas. – 1997, 375 p.
2. B. Stulpinas, O. Petroševičiūtė, G. Buinevičienė, L. Ivaškevičienė, G. Kaušiniienė. Bendrosios chemijos laboratoriniai darbai. – Vilnius: Mokslas. – 1985, 150 p.
3. A. Šulčius. Metalų korozija. Įvadas: Mokomoji knyga. – Kaunas: Technologija, 1995. – 212 p.
4. B. Averill, P. Eldredge. Chemistry. Principles, patterns and applications. – Pearson Benjamin Cummings, 2006. – P. 1070.
5. R. H. Petrucì. General chemistry: Principles and modern applications. – Macmillan Publishing Company, 1989. – P. 1042.
6. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 2: Химия переходных металлов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов. – М.: Академия, 2004. – 368 с.
7. Морозов И. В., Болталин А. И., Карпова Е. В. Окислительно-восстановительные процессы. Учебное пособие. – М.: Издательство Московского университета, 2003. – 79 с.
8. Методические указания к лабораторным и практическим работам курса «Химия» по темам «Химия металлов» и «Коррозия металлов» / П. П. Строкач, В. А. Халецкий, С. В. Басов, Э. А. Тур; БрГТУ – Брест, 2001. – 36.
9. Тестовые задания по общей и неорганической химии с решениями и ответами / Р. А. Лидин, Е. В. Савинкина, Н. С. Рукк, Л. Ю. Аликперова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 230 с.

*Leidyklos „Technologija“ knygas galima užsisakyti
internetu www.knygininkas.lt*

Spausdinti rekomendavo KTU Cheminės technologijos fakulteto
studijų programų komitetas

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
BENDROSIOS CHEMIJOS KATEDRA

CHEMIJA. TEORIJA IR UŽDAVINIŲ SPRENDIMAI

Mokomoji knyga

SL 344. 2012-06-21. 7,5 leidyb. apsk. l. Tiražas 100 egz.

Kaina sutartinė. Užsakymas 748.

Išleido leidykla „Technologija“, K. Donelaičio g. 73, 44029 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas